



**Nature et propriétés des espèces en solution dans le
système $K_2O-Na_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O-HCl$:
contribution expérimentale**

Marie-Lola Pascal

► **To cite this version:**

Marie-Lola Pascal. Nature et propriétés des espèces en solution dans le système $K_2O-Na_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O-HCl$: contribution expérimentale. Sciences de la Terre. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1984. Français. NNT: . tel-00788752

HAL Id: tel-00788752

<https://theses.hal.science/tel-00788752>

Submitted on 15 Feb 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT

ès Sciences Naturelles

présentée à l'Université Pierre et Marie Curie

— PARIS 6 —

par

Marie-Lola PASCAL

pour l'obtention du grade de DOCTEUR ès SCIENCES

NATURE ET PROPRIÉTÉS DES ESPÈCES EN SOLUTION DANS LE SYSTÈME $K_2O-Na_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O-HCl$: CONTRIBUTION EXPÉRIMENTALE

Soutenue le 2 Mars 1984 devant le jury composé de :

G. GUITARD
G.M. ANDERSON
Z. JOHAN
M. TREUIL
A. WEISBROD

Président
}
Rapporteurs
Examineur

REMERCIEMENTS.

Je remercie tout d'abord M. Johan de m'avoir accueilli au Centre de recherches sur la synthèse et la chimie des minéraux où s'exerce mon activité de recherche depuis mon entrée au CNRS.

Le sujet et les idées sur lesquels se fonde ce travail m'ont été fournis par G.M. Anderson; une importante partie de sa réalisation s'est déroulée à l'université de Toronto, où j'ai bénéficié de son aide et de ses conseils. Les analyses de solutions ont pu être effectuées grâce à la collaboration du Professeur Van Loon (Université de Toronto) et du Docteur J.N. Walsh (King'College à Londres). Enfin tout au long de ce travail J. Roux m'a apporté une aide scientifique et technique allant de la discussion à la collaboration directe. Que ces personnes soient ici chaleureusement remerciées, ainsi que tous ceux qui ont participé ou contribué à ce travail: ils se reconnaîtront.

SOMMAIRE

Résumé.....	1
INTRODUCTION.....	9
PREMIERE PARTIE: Equilibres entre silicates sodi-potassiques et solutions KCl-NaCl-H ₂ O.....	13
Introduction.....	15
I Méthode de détermination de $\Delta G^\circ_{f,KCl} - \Delta G^\circ_{f,NaCl}$ et de $\Delta G^\circ_{f,KCl} - \Delta G^\circ_{f,NaCl}$	17
I A Ecriture de l'équilibre entre solution KCl-NaCl-H ₂ O et silicates sodi-potassiques.....	17
I B Les propriétés de mélange des solutions aqueuses de KCl et NaCl.....	18
I C Calcul de distribution des espèces.....	22
II Les données expérimentales.....	27
II A Données de la littérature: feldspaths, feldspathoides et micas.....	28
1. Equilibres entre feldspaths et solution hydrothermale.....	28
2. Equilibres entre feldspathoides et solution hydrothermale.....	29

3. Equilibres entre micas et solution hydrothermale.....	31
4. Détermination de $\Delta G^\circ_{f,KCl} - \Delta G^\circ_{f,NaCl}$ par Popp et Frantz (1979) ..	32
II B Discussion.....	33
II C Données nouvelles: équilibre entre micas et solution.....	37
1. Mode opératoire.....	38
2. Résultats.....	42
3. Discussion.....	43
Conclusion.....	50
DEUXIEME PARTIE: Nature et propriétés des espèces en solution	
dans le système $(Na,K)_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$	53
Introduction.....	55
I La silice en solution.....	58
I A Système SiO_2-H_2O	58
I B Système $SiO_2-(Na,K)_2O-H_2O$	59
I B 1 Travaux antérieurs: mesures et interprétations.....	59
I B 2 Nouvelles données expérimentales: solubilité dans des solutions de 0.1 m à 1 m, à 500, 600, 700°C et 2 Kbar....	66

a. mode opératoire.....	66
b. Résultats.....	69
I B 3 Stoechiométries possibles des complexes	
K-Si et $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$	72
a. Concavité des courbes de solubilité.....	72
b. Hypothèse d'un seul complexe.....	76
c. Hypothèse de l'existence d'un complexe de type K_2Si_6 ou K_2Si_6 et d'un complexe de type KSi_2 ou KSi_3	78
d. Composé $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$	82
I C Conclusion.....	84
II L'aluminium en solution.....	86
II A Mesures de solubilité du corindon.....	86
II A 1. Solubilité dans l'eau.....	86
II A 2. Effet de divers sels alcalins.....	88
a. méthode.....	88
b. résultats.....	89
II B Le complexe $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$	89
II C Le complexe $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(Na,K)}_2\text{O}$	93
III Solutions contenant Si et Al.....	96
III A Calcul des concentrations.....	96
III A 1. Variance du système.....	96

III A 2 Alcalinité (aKOH) des équilibres à 3 phases minérales...	99
* Données expérimentales disponibles.....	100
* Calcul des activités de KCl/HCl et de KOH en fonction des concentrations mesurées.....	101
* Tracé du diagramme (aKOH, 1/T).....	106
III A 3. Calcul de $mAl(OH)_3$ et $mSi(OH)_4$	108
III A 4. Calcul de la concentration en complexes alcalins.....	110
a. Complexe alumino-alcalin.....	110
b. Complexe silico-alcalin.....	113
III B Mesures.....	115
III B 1. Technique expérimentale.....	115
III B 2. Résultats.....	118
* Phases solides formées au cours des essais.....	119
* Equilibre, précision et reproductibilité.....	120
III C Comparaison entre calcul et mesures.....	121
III C 1. Mise en évidence d'autres espèces.....	126
a. Les équilibres très alcalins comportant la leucite (2-15, 2-16 et 2-17).....	126
b. Les équilibres très peu alcalins comportant le quartz (2-10, 2-11 et 2-13).....	126
c. Les équilibres à alcalinité intermédiaire: 2-12 (sanidine-muscovite-andalousite), 2-14 (sanidine-corindon-andalousite) et 2-18 (muscovite-corindon-andalousite).....	127

III C 2 Variations du rapport Na/K de la solution avec l'alcalinité.....	133
III C 3 Solubilité du corindon dans l'eau.....	134
III C 4 Influence de la présence d'espèces chlorurées.....	135
CONCLUSION.....	136

RESUME

Introduction

Les solutions hydrothermales rencontrées dans les roches magmatiques acides et métamorphiques comportent parmi leurs principaux constituants, à part l'eau, les chlorures alcalins, la silice et dans certains cas l'alumine dont on a pu parfois mettre en évidence le transport, bien que les mécanismes en demeurent obscurs. La caractérisation de ces fluides est une étape importante dans la compréhension des phénomènes hydrothermaux associés au magmatisme et à de nombreuses minéralisations associées.

Les études physico-chimiques directes de ces fluides dans les conditions de pression et de températures envisagées sont techniquement difficiles et rares. L'autre approche expérimentale des propriétés thermodynamiques des fluides est l'étude d'équilibres entre des solutions et des phases solides. Cette approche indirecte conduit à écrire des réactions entre solides et solutés et calculer les énergies correspondantes. Pour interpréter les résultats expérimentaux il importe d'une part de connaître les propriétés thermochimiques des phases solides avec une bonne précision, d'autre part d'acquérir des informations sur la nature des solutés: ions, molécules associées, complexes.

Dans ce travail on a étudié les équilibres entre des solutions aqueuses chlorurées ou non et des minéraux du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$. Les données thermodynamiques sur les phases solides et la distribution des espèces alcalines entre ions et molécules dans les solutions concentrées de chlorures de sodium et de potassium sont l'objet de la première partie; la seconde partie traite de l'importance des complexes que les alcalins forment avec la silice et surtout l'alumine dans le système étudié.

Première partie

L'étude du comportement des électrolytes en solution a été menée par Helgeson à partir des solutions hydrothermales infracritiques, dans lesquelles les ions jouent le principal rôle, puis étendues au domaine supercritique toujours en se basant sur les propriétés des ions. En fait les travaux de Hemley et de Eugster notamment, ainsi que de nombreuses mesures de constantes de

dissociation (Franck) ont montré le peu d'importance des ions dans la grande majorité des solutions supercritiques, et l'intérêt de déduire les propriétés des solutés de celles des minéraux en équilibre avec la solution, sans se focaliser sur les problèmes d'interaction entre les espèces ioniques, les espèces moléculaires et l'eau. Cette approche a été illustrée par exemple par les travaux de Frantz et Popp sur les solutions chlorurées concentrées, communes dans les fluides naturels.

1. Cette approche repose sur le choix de données sur les solides, dont il existe plusieurs sources: conduisent-elles à des estimations cohérentes des propriétés des solutés?

2. D'autre part, dans quelle mesure des variations dans la dissociation des chlorures en solution influencent-elles les propriétés "macroscopiques" des solutions?

C'est à ces deux questions que la première partie s'efforce de répondre, en s'appuyant sur:

- une revue des données de la littérature sur les équilibres d'échange d'ions Na-K entre solution NaCl-KCl et silicates sodi-potassiques: feldspaths (albite-sanidine), feldspathoïdes (néphéline-kalsilite) et micas (muscovite-paragonite).

- une revue des mesures de conductivité dont sont déduites les constantes de dissociation d'un certain nombre d'électrolytes: NaCl, KCl, KOH, HCl entre autres; ces données permettent de calculer la distribution des espèces dans les solutions correspondantes diluées et de constater qu'à température modérée la pression favorise fortement la dissociation, de NaCl notamment.

A partir des équilibres d'échange d'ions entre solution NaCl-KCl et silicates sodi-potassiques, nous avons déterminé une valeur de la différence d'énergie libre de formation entre KCl aqueux et NaCl aqueux: cette grandeur se déduit de chacun des équilibres expérimentaux.

Les valeurs ainsi obtenues présentent une dispersion de l'ordre de 2 Kcal., cohérente avec la précision des mesures calorimétriques mais peu satisfaisante; cependant un certain nombre de ces déterminations sont très voisines les unes des autres et elles permettent de proposer une valeur de $\Delta G_{KCl}^{\circ} - \Delta G_{NaCl}^{\circ}$: ce sont celles qui utilisent pour les feldspaths les données de Helgeson et al. (1978) et celles de Robie et al. (1968), et pour les feldspathoïdes les données de Robie et al. (1978).

Ce calcul a aussi mis en évidence des lacunes dans les données expérimentales sur les micas de la solution solide

muscovite-paragonite.

Nouvelles données expérimentales.

Nous avons donc réalisé trois nouvelles isothermes mica-solution hydrothermale, à 420°C, 1 et 2 Kbar et 550°C, 2 kbar, en apportant un soin particulier à la précision des déterminations de composition des solides et des solutions.

1. L'interprétation de ces résultats confirme la valeur de $\Delta G_{\text{KCl}}^{\circ} - \Delta G_{\text{NaCl}}^{\circ}$ proposée précédemment. Plus précisément elle conduit à déterminer simultanément:

- les paramètres du modèle d'énergie libre de mélange dans la solution solide muscovite-paragonite qui s'avère suivre parfaitement aux incertitudes expérimentales près un modèle régulier asymétrique.

- l'énergie libre de la réaction d'échange d'ions entre mica et solution, qui permet de calculer une valeur de $\Delta G_{\text{KCl}}^{\circ} - \Delta G_{\text{NaCl}}^{\circ}$ (données thermochimiques sur la muscovite et la paragonite de Helgeson et al, 1978).: cette valeur est la même que celle déduite des autres isothermes.

2. Comme la solution est partiellement ionisée surtout à 420°C et 2 Kbar, la grandeur qu'on vient de déterminer est relative aux chlorures "macroscopiques" qui comportent un état d'ionisation particulier, variable selon la force ionique de la solution, à une pression et une température données: la grandeur thermodynamique utile à connaître est la différence d'énergie libre des chlorures associés (ou celle des ions, qui peut en être déduite).

Cette différence d'énergie libre des chlorures associés a été déterminée comme ci-dessus à partir des isothermes mica-solution; mais au lieu d'ignorer la distribution des espèces entre ions et molécules, on a traité l'équilibre en faisant intervenir les concentrations des espèces associées uniquement, pour lesquelles le rapport des activités peut être assimilé au rapport des concentrations: dans les conditions où NaCl est beaucoup plus ionisé que KCl c'est-à-dire aux fortes densités, la différence entre la grandeur relative aux chlorures macroscopiques et celle relative aux chlorures associés est appréciable.

Ce calcul suppose qu'on puisse déterminer la distribution des espèces dans la solution à partir des constantes de dissociation des chlorures. Pour les fortes concentrations (solutions naturelles, expériences d'échange d'ions), la densité des solutions, utilisée dans le calcul selon le modèle de Debye-Huckel, est inconnue. On peut, soit estimer la densité de manière très approximative (calcul n°1), soit utiliser le modèle de calcul proposé par Helgeson et al (1981) qui donne les coefficients d'activité

pour des forces ioniques élevées en utilisant des unités relatives à une masse de solvant et non au volume (calcul n°2). Les deux méthodes conduisent à des résultats assez différents, la première donnant une ionisation nettement plus faible que l'autre et conduisant à une valeur de $\Delta G^\circ (\text{KCl}^\circ - \text{NaCl}^\circ)$ plus proche de $\Delta G^\circ (\text{KCl} - \text{NaCl})$.

Test de la validité du calcul de distribution des espèces.

Le calcul n°1 a été considéré comme plus proche de la réalité pour la raison suivante:

- comme la dissociation des chlorures dépend entre autres de la force ionique de la solution, elle varie avec le rapport KCl/NaCl ; cette variation traduit un écart à l'idéalité du mélange des solutions sodique et potassique qui introduit une erreur dans l'interprétation des isothermes par la méthode classique: cette erreur doit être plus importante à 420°, 2 Kbar qu'à 420°, 1 Kbar car les chlorures sont plus dissociés.

- cette erreur est évitée dans l'interprétation des isothermes où n'interviennent que les espèces associées. Dans ce dernier cas les ajustements des points expérimentaux devraient être meilleurs; les paramètres du modèle de solution solide des micas à 420°, 1 et 2 Kbar devraient être plus cohérents entre eux.

En fait, en utilisant la distribution des espèces n°1 l'amélioration de l'interprétation des données expérimentales est à peine sensible; avec le calcul n°2, il s'agit d'une détérioration. Nous en concluons:

- que le modèle Debye-Huckel reste le plus utilisable jusqu'à des concentrations de l'ordre de 3m.

- que les écarts à l'idéalité du fluide sont pratiquement insoupçonnables dans leurs effets sur la composition des solides.

Seconde partie

Si le rôle joué par l'ionisation des sels alcalins sur les équilibres minéraux-solution s'est montré mineur, en revanche la complexation des alcalins avec d'autres éléments est un phénomène essentiel dans ces fluides supercritiques.

L'existence de complexes silico-alcalins et alumino-alcalins a été montrée par Anderson et Burnham, comme interprétation du fait que quartz et corindon voient leur solubilité augmenter par adjonction d'hydroxydes alcalins à la solution. Quelle peut être la concentration de ces complexes dans les solutions naturelles, quelle est leur influence sur les possibilités de transport de l'aluminium,

et peut-on mettre en évidence d'autres complexes engageant Al et/ou Si, comme le suggère le caractère presque stoechiométrique de la solubilité de l'albite dans l'eau par exemple (Davis, 1972; Anderson et Burnham, 1983)?

L'étude comporte deux étapes:

1. écrire les réactions de complexation de SiO_2 et Al_2O_3 , et calculer leurs constantes, en utilisant des mesures de solubilité anciennes et nouvelles du quartz et du corindon.

2. calculer les abondances de ces complexes dans les solutions en équilibre avec les minéraux du système étudié, mesurer la composition des solutions correspondantes, et comparer les calculs avec les mesures.

1. Les réactions de complexation de la silice et de l'alumine.

* la silice

Anderson et Burnham ont montré que l'augmentation de la solubilité du quartz due à la présence de NaOH ou de KOH ne peut pas être attribuée à une hydrolyse du composé $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ noté Si(OH)_4 , mais à la formation d'un complexe neutre Si(Na,K) . Nous avons cherché à en préciser la stoechiométrie et à calculer la constante d'équilibre de la réaction:

$$a \text{ Si(OH)}_4 + b \text{ KOH} \rightleftharpoons c \text{ H}_2\text{O} + \text{complexe}$$
en mesurant la solubilité du quartz dans des solutions de KOH de 0.2 à 0.8m, à 600° et à 700°C, 2 Kbar.

Ces mesures s'ajoutent à celles de Wyart et Sabatier, de Laudise et Ballman et de Anderson et Burnham, pour d'autres pressions, températures et concentrations: l'ensemble des données montre que le rapport molaire de l'augmentation de solubilité du quartz à la concentration en alcali peut être plus grand que 1, indice que le ou l'un des complexes comporte plus d'atomes Si que de K; de plus, ce rapport augmente avec l'alcalinité de la solution, ce qui implique que le ou l'un des complexes comporte plusieurs atomes K. Sans pouvoir préciser la stoechiométrie de ces complexes, on en conclut qu'il doit exister monomère(s) et polymère(s). Compte tenu de ce que la concentration de la solution en composé $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ influe peu sur la concentration en complexes, il est possible que le composé $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ lui-même soit déjà au moins partiellement polymérisé.

Aux faibles alcalinités des solutions naturelles, les espèces polymérisées sont en quantité négligeable, ce qui permet d'évaluer la concentration en complexe silico-alcalin des solutions jusqu'à $\text{mKOH} = 0.01 \text{ mole/Kg}$.

* L'alumine

Un travail expérimental analogue sur la solubilité du corindon dans des solutions de NaOH et KOH montre cette fois une relation parfaitement linéaire entre la solubilité et la concentration en alcalins, pour des concentrations allant de 0.1m à 1m, à 500, 600 et 700°C et 2 Kbar.

Cette linéarité est confirmée par une mesure avec mNaOH = 10m (Barns et al, 1958) et des mesures de Anderson et Burnham avec des solutions moins concentrées que 0.1m.

La réaction de complexation: $\text{KOH} + \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{KAlO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ proposée par Anderson et Burnham (1967) reste compatible avec les nouvelles mesures. On en déduit d'une part un ordre de grandeur de la solubilité du corindon dans l'eau à 500°-700°,

2 Kbar, qui est de 0.002 mole/Kg H_2O , intermédiaire entre les diverses déterminations précédentes; d'autre part cette détermination permet de calculer la constante de la réaction de complexation pour NaOH et KOH, de 500 à 700°C; elle est indépendante de la pression.

2. Solutions à l'équilibre avec les phases minérales du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-H}_2\text{O-(HCl)}$.

En général à pression et température donnée, trois de ces phases (quartz, feldspath, mica, andalousite, leucite, corindon) peuvent coexister avec la solution. A chacune de ces associations correspond une alcalinité de la solution, caractérisée par l'activité de KOH ou par le rapport $a\text{KCl}/a\text{HCl}$ pour les solutions chlorurées. Cette alcalinité entraîne une concentration en complexes silico-alcalin et alumino-alcalin accessible par le calcul.

- La valeur de $a\text{KOH}$ et celle de $a\text{KCl}/\text{HCl}$, en fonction de la température ($P=2\text{Kbar}$) a été déterminée pour toutes les associations des minéraux du système. Ce calcul est basé sur les déterminations expérimentales de l'un des équilibres (quartz-muscovite-feldspath), par plusieurs auteurs, sur les fonctions thermochimiques des solides et sur les constantes de dissociation des électrolytes.

- Les concentrations en Al et Si de ces solutions comprennent d'une part les concentrations en composés aqueux, $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Si}(\text{OH})_4$, et d'autre part celles en complexes. Les premières ont été calculées à partir des données de solubilité du quartz et du corindon dans l'eau, en évaluant les activités de la silice et de l'alumine dans chaque cas. Les concentrations en complexes ont été calculées en utilisant les constantes des réactions de complexation déterminées précédemment et les concentrations en composés aqueux.

- Mesures expérimentales des compositions des solutions.

Elles ont consisté à analyser (par spectrométrie ICP) les solutions de KCl-HCl à diverses concentrations, équilibrées avec les associations de minéraux naturels choisies à 2 Kbar et 500 à 700°C.

- Comparaison entre calcul et mesures.

* la silice: dans tout le domaine étudié le calcul a montré que les complexes silico-alcalins sont négligeables devant le composé $\text{Si}(\text{OH})_4$, et l'expérience le confirme.

* l'alumine: dans toutes les associations comprenant le quartz l'alcalinité est assez faible pour que le complexe K-Al soit inexistant; les mesures indiquent en effet que le composé $\text{Al}(\text{OH})_3$ est la principale espèce alumineuse en solution. Dans ces solutions, chlorurées ou non, l'aluminium est très peu abondant.

En revanche les associations très alcalines comprenant la leucite sont en équilibre avec une solution où le complexe alumino-alcalin prédomine, avec une concentration qui peut être 50 fois supérieure à celle de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (à 500°, 2 Kbar); le calcul coïncide remarquablement avec la mesure: il ne semble pas y avoir une autre espèce alumineuse en quantité appréciable, et cette conclusion est renforcée par le fait que la concentration en Si mesurée est aussi remarquablement proche de celle qui a été calculée en tant que $\text{Si}(\text{OH})_4$.

Enfin pour les associations caractérisées par une alcalinité intermédiaire (sans quartz ni leucite) la concentration en Al mesurée est supérieure à celle calculée, soit que l'évaluation de aKOH soit défectueuse soit qu'il existe une autre espèce alumineuse en solution. Cette dernière hypothèse n'est pas à exclure car pour le système sodique, bien qu'une telle étude ne puisse pas être menée actuellement à cause du manque de données sur l'équilibre $\text{NaCl-H}_2\text{O-HCl-NaOH}$, un rapide calcul montre que la concentration en Al des solutions en équilibre avec l'albite ne peut sans doute pas être entièrement attribuée au complexe Na-Al.

Conclusion.

La complexation de l'aluminium par les alcalins est un facteur déterminant dans le transport de Al en solution; dans certains cas (solubilité de la leucite) on a pu calculer une bonne approximation de la composition (K, Al, Si) de la solution coexistant avec une association de minéraux donnée, en ne considérant que les composés aqueux

de Si et Al, KOH et les complexes silico-alcalin et alumino-alcalin.

Dans les systèmes naturels l'alcalinité des solutions est un facteur essentiel de leur capacité à transporter Al, et de leur rapport Si/Al qui peut varier au moins d'un facteur 50 selon la composition des roches avec lesquelles elles se sont équilibrées.

INTRODUCTION

Les fluides supercritiques jouent un rôle reconnu et abondamment documenté dans le métamorphisme en général, et plus particulièrement dans l'hydrothermalisme associé au magmatisme acide. En effet de tels fluides conduisent à un certain nombre de types de concentrations métalliques (porphyres métallifères, skarns minéralisés, ou gisements dits de "départ acide"); les altérations qui leur sont associées sont traditionnellement classées en types variés: potassiques, propylitiques, argilliques etc., pouvant être produites par l'évolution d'un seul fluide avec variation de pression et de température (Burnham, 1979) mais aussi par plusieurs fluides distincts. Le plus souvent, les paragenèses d'altération comportent quartz et/ou micas, présentent un caractère plutôt acide (le rôle de HCl a été particulièrement étudié par Hemley et Jones, 1964, et par Eugster, 1980) et l'aluminium apparaît comme un élément parfaitement inerte dans ces altérations.

Mais il existe dans le même contexte granitique, et parfois associées spatialement et génétiquement à ces altérations acides et aux minéralisations, des manifestations métasomatiques dont les caractères s'opposent à ceux précédemment cités, essentiellement par le fait que de l'aluminium est apporté par le fluide: c'est le cas des zones à grenat développées dans les exoskarns (Rose et Burt, 1979; Guy, 1980; Soler, 1980), et aussi de certaines feldspathisations massives de granites qui non seulement supposent un apport d'aluminium mais encore impliquent la déstabilisation du quartz et des micas.

C'est à ce dernier type de métasomatisme que nous nous sommes intéressée, en nous appuyant sur l'exemple des

albitites des Pyrénées-Orientales (Pascal, 1979). Ces albitites sont développées en zones puissantes de plusieurs dizaines de mètres aux dépens des granites des massifs Hercyniens des Pyrénées-Orientales (granite de Saint-Arnac et granite de Millas), ainsi que des enclaves dioritiques qui s'y trouvent, des pegmatites et aplites associées ou même des terrains paragneissiques encaissants. Elles présentent toujours une structure en zones emboîtées qui s'interprète de façon parfaitement satisfaisante selon le modèle proposé par Korzhinskii (1970), à condition toutefois de faire intervenir successivement plusieurs venues de fluides.

Une étude détaillée de "l'équilibre chimique local" entre roche et solution dans chacune des zones métasomatiques, basée sur le chimisme global de la roche à chaque stade de transformation mais aussi la nature et la composition des minéraux qui la constituent, avait permis de préciser les conditions physiques régnant lors de ces transformations: 400 à 450°C, 2 Kbar, ainsi que quelques caractéristiques du chimisme du fluide: valeur élevée du rapport NaCl/HCl déstabilisant le mica au profit de l'albite, sous-saturation vis-à-vis du quartz, teneur en Al non négligeable, quasi-absence de Ca, Fe et Mg.

Mais la compréhension des réactions d'échange entre roche et fluide (et plus encore de la nature du fluide) se heurtait dans ce cas particulier comme sur un plan très général au problème d'identification de la nature des espèces en solution dans les fluides supercritiques. La connaissance de ces espèces est essentielle mais encore peu développée, comme l'ont souligné Eugster et Gunter (1981): "Si nous voulons comprendre ces réactions (métamorphiques), nous devons nous interroger sur la composition, la nature physique et le comportement de ces fluides. Les ordres de grandeur des variables de compositions sont fournis par les informations provenant des études d'inclusions fluides et

des études expérimentales de solubilité de minéraux ainsi que de réactions métamorphiques; mais nous ne savons presque rien de la nature physique des fluides."

L'étude présentée ici a donc pour but d'obtenir des informations sur la nature des espèces en solution dans le système $\text{SiO}_2\text{-(Na,K)}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-HCl}$. Le choix du système chloruré est dicté par les multiples observations indiquant la prépondérance des espèces chlorurées dans les fluides naturels auxquels nous nous intéressons.

A côté de ces chlorures, essentiellement KCl et NaCl, Anderson et Burnham (1967, 1983) ont mis en évidence le rôle complexant des alcalins en solution, en montrant l'existence de complexes Si-(Na,K), Al-(Na,K) et Si-Al-(Na,K) dans les fluides aqueux supercritiques. Nous cherchons à préciser la stoechiométrie de ces espèces, mesurer les constantes des équilibres qui s'établissent entre elles, enfin de calculer et mesurer leur abondance dans les fluides en équilibre avec les diverses associations minérales existant dans le système considéré.

Pour écrire ces équilibres entre minéraux et fluide et entre espèces au sein du fluide, il est indispensable de disposer d'un jeu de données thermochimiques cohérentes pour les minéraux du système silico-alumino-alcalin. Il est également nécessaire de préciser aussi bien que possible les relations activité- concentration dans le fluide, à partir du système le mieux documenté que représentent les solutions de chlorures alcalins.

La première partie de ce travail consiste donc à tester les méthodes de calcul de distribution des espèces, en utilisant des isothermes silicates sodi-potassiques - solution aqueuse de chlorures alcalins, déjà publiées ou nouvelles. La comparaison de plusieurs isothermes permet de tester la cohérence des données sur les minéraux, sur

lesquelles s'appuie la détermination des données sur les solutés.

Les résultats acquis permettront dans la deuxième partie de cette étude de présenter des mesures de solubilité de divers minéraux appartenant au système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$, déjà publiées pour certaines mais acquises dans le cadre de ce travail pour beaucoup d'entre elles, et de les interpréter en terme d'équilibres entre minéraux et solutés et en termes d'équilibres entre espèces en solution.

PREMIERE PARTIE

Equilibres entre silicates sodi-potassiques et
solutions $\text{KCl-NaCl-H}_2\text{O}$

Introduction

Les données thermochimiques sur les solutions hydrothermales à hautes pression et température restent rares et ponctuelles. Dans le domaine infracritique, l'estimation des fonctions énergétiques et des coefficients d'activité des principales espèces en solutions proposée par Helgeson (1969), donne accès aux conditions d'équilibre entre minéraux et solutions pourvu que celles-ci ne s'écartent pas trop d'un type assez étroitement défini. Ces calculs ne sont pas encore possibles pour les fluides supercritiques, à l'exception cependant des solutions aqueuses de chlorures, dont l'intérêt est souligné par de nombreuses études d'inclusions fluides (Roedder, 1971; Poty et al., 1974; Weisbrod et al., 1975; Eastoe, 1978; Ramboz, 1979; Le Bel, 1980; etc.). Ces solutions ont fait l'objet de travaux tant sur leurs propriétés physiques que chimiques. Ce sont:

- les mesures de conductivité (essentiellement Franck, Frantz et Marshall) qui indiquent la nature largement moléculaire des chlorures en solution aqueuse dans les conditions supercritiques, comme de la plupart des électrolytes.
- les extrapolations au domaine supercritique (Helgeson et al., 1974 à 1981) des modèles de comportement des ions en solution malgré leur importance secondaire par rapport aux chlorures associés.

- Les études d'équilibres entre minéraux et solutions, qui permettent, dès que sont connues les propriétés thermodynamiques des solides, d'accéder en retour aux propriétés thermodynamiques des solutions: approche proposée par Frantz et Popp (1979, 1980) pour déterminer $\Delta G_{f, \text{MgCl}_2}^\circ - 2\Delta G_{f, \text{HCl}}^\circ (*)$, $\Delta G_{f, \text{CaCl}_2}^\circ - 2\Delta G_{f, \text{HCl}}^\circ$, $\Delta G_{f, \text{KCl}}^\circ - \Delta G_{f, \text{HCl}}^\circ$.

* $\Delta G_{f, \text{MgCl}_2}^\circ$ représente l'énergie libre de formation à partir des éléments à 25°C, 1 bar, d'une hypothétique solution 1m de MgCl_2 .

Cette méthode se base sur le fait que pour tous ces sels les espèces moléculaires sont prédominantes, et propose donc une détermination des propriétés des espèces moléculaires, contrastant ainsi avec l'approche de Helgeson et al.

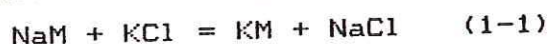
Le travail présenté ici part du même principe: utiliser les équilibres entre solutions de KCl-NaCl et silicates sodi-potassiques (isothermes "d'échange d'ions") dont les propriétés thermodynamiques sont bien connues, pour déterminer la différence d'énergie libre de formation rapportée à une mole de chlorures entre les pôles potassique et sodique de la solution H_2O -KCl-NaCl, indépendamment de la détermination qu'on peut tirer des travaux de Frantz et Popp; le standard que nous utilisons pour la solution hydrothermale dans ce calcul n'est pas le standard conventionnel, puisqu'il est relatif à une solution réelle (et non hypothétiquement moléculaire) et varie avec la concentration de cette solution. $\Delta G_{f,KCl}^\circ - \Delta G_{f,NaCl}^\circ$ sera déterminé à partir de données d'échange avec les micas, les feldspaths et les feldspathoïdes; la comparaison des résultats obtenus avec ces diverses données permettra d'apprécier la cohérence des données relatives à ces minéraux.

Mais comme l'augmentation de la pression, ou la diminution de la concentration augmente la dissociation des sels et tout particulièrement celle de NaCl, la grandeur déterminée n'est pas relative aux solutions moléculaires dans toutes les conditions physiques rencontrées dans les systèmes hydrothermaux et explorées expérimentalement. Il est donc intéressant de tenter de séparer, à l'aide d'un calcul de distribution des espèces, les contributions des espèces moléculaires en solution ($\Delta G_{f,KCl}^\circ - \Delta G_{f,NaCl}^\circ$) de celles des ions.

I Méthode de détermination de $\Delta G_{f,KCl}^\circ - \Delta G_{f,NaCl}^\circ$, et $\Delta G_{f,KCl}^\circ - \Delta G_{f,NaCl}^\circ$.

I A Ecriture de l'équilibre entre solution KCl-NaCl-H₂O et silicates sodi-potassiques.

Soit le minéral (K,Na)M en équilibre avec la solution aqueuse de KCl et NaCl. X désigne la fraction molaire du pôle potassique dans la solution solide, et N = KCl/(KCl+NaCl) dans la solution fluide. L'équilibre s'écrit:



La condition d'équilibre est:

$$-\Delta G_r^\circ = RT \ln\left(\frac{X}{1-X} \cdot \frac{1-N}{N}\right) + \frac{dG_x^{ex}}{dX} - \frac{dG_n^{ex}}{dN} \quad (1-2)$$

G_x^{ex} et G_n^{ex} désignent les énergies libres molaires d'excès respectivement de la solution solide et de la solution hydrothermale.

ΔG_r° est l'enthalpie libre molaire de la réaction et peut être exprimé comme la somme algébrique des énergies libres de formation des réactifs:

$$\Delta G_r^\circ = (\Delta G_{f,KM}^\circ - \Delta G_{f,NaM}^\circ) - (\Delta G_{f,KCl}^\circ - \Delta G_{f,NaCl}^\circ) \quad (1-3)$$

ΔG_r° est calculé à partir des isothermes d'échange d'ion entre solution NaCl-KCl-H₂O et silicates sodi-potassiques (feldspath, feldspathoïdes, micas). A chaque valeur de ΔG_r° correspond une détermination de $(\Delta G_{f,KCl}^\circ - \Delta G_{f,NaCl}^\circ)$

Les études expérimentales de ces réactions ont été réalisées avec des solutions de concentrations variées: le calcul proposé

n'a de sens que si $(\Delta G_{f,KCl}^\circ - \Delta G_{f,NaCl}^\circ)$ ne dépend pas de la concentration des solutions. Il nécessite de plus de

s'assurer que les pôles sodique et potassique des solutions de chlorures alcalins se mélangent de manière idéale. ($G_n^{ex} = 0$). Ces deux conditions sont examinées ci-dessous.

I B Les propriétés de mélange des solutions de KCl et de NaCl.

La grandeur $\Delta G_{f,KCl}^\circ - \Delta G_{f,NaCl}^\circ$ utilisée dans l'équation (1-3) est relative aux solutions pôles purs réels; si les chlorures étaient entièrement sous forme associée, ils formeraient avec l'eau et entre eux un mélange très probablement assez proche de l'idéalité (résultat obtenu par Barnes, 1959, pour des solutions de NaOH-H₂O), de sorte que $\Delta G_{f,KCl}^\circ - \Delta G_{f,NaCl}^\circ$ ne dépendrait pas de la concentration dans les limites où cette hypothèse d'idéalité reste raisonnable. Mais ces solutions sont composées simultanément d'espèces moléculaires et d'espèces ioniques (les constantes de dissociation sont présentées dans le tableau 1-1); toute variation de leurs proportions doit s'accompagner d'une variation de l'énergie libre de formation de la solution:

1. Dans un mélange de solutions de KCl et de NaCl, le taux de dissociation de chacune est différent de celui des pôles purs KCl aqueux et NaCl aqueux, de sorte que si on se réfère aux pôles réels le mélange ne doit pas être idéal.

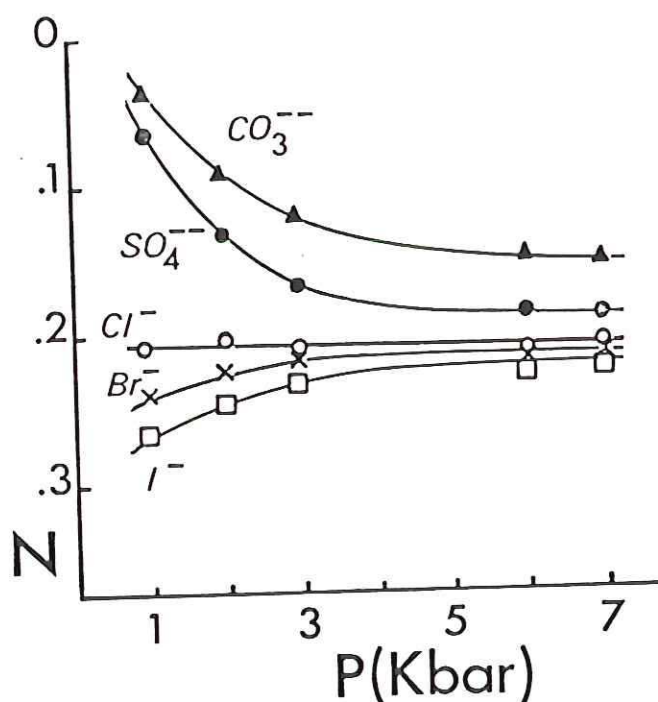
La mise en évidence de cet écart à l'idéalité s'il existe le long d'une isotherme est difficile car les écarts à l'idéalité des solides sont assez importants pour masquer ceux du fluide.

2. Un changement de concentration de la solution modifie la proportion de molécules dissociées, d'où un changement de l'énergie libre de la solution: on devrait donc observer une variation de $\Delta G_{f,KCl}^\circ - \Delta G_{f,NaCl}^\circ$ et de $\Delta G^{\circ r}$ avec la concentration de la solution. Or les expériences de Lagache et Weisbrod

Tableau 1-1. Constantes de dissociation de KCl et NaCl en solution aqueuse et paramètres A et B du coefficient d'activité de Debye-Huckel pour une solution de NaCl (unités moles/litre).

	$\log \frac{a_{K^+} a_{Cl^-}}{a_{KCl}^\circ}$	$\log \frac{a_{Na^+} a_{Cl^-}}{a_{NaCl}^\circ}$	A	B
420°C, 1 Kbar	-2.39	-1.25	1.74	1.82
420°C, 2 Kbar	-2.20	-0.54	1.26	1.65
550°C, 2 Kbar	-2.59	-1.67	1.90	1.86
620°C, 7 Kbar	-2.23		0.98	1.5
600°C, 2 Kbar	-2.79	-2.09	1.26	1.16
600°C, 7 Kbar	-2.20		0.87	1.3

Figure 1-1 - Rapport $N = K/(K+Na)$ dans des solutions aqueuses de $(K,Na)I$, $(K,Na)Br$, $(K,Na)Cl$, $(K,Na)_2CO_3$, $(K,Na)_2SO_4$ en équilibre avec une perthite à 600°C, 1 à 7 Kbar. D'après Iiyama, 1970.



(1977) ont montré que la composition de la solution en équilibre avec une perthite, à pression et température données, ne dépend pas du titre de 0.5 à 20m. Comme le changement de titre de la solution ne modifie pas les propriétés du solide, on peut en déduire que les propriétés de la solution ne dépendent pas non plus du titre; or KCl est sensiblement moins dissocié que NaCl, de sorte que dans une solution 15 m il n'y a pratiquement pas d'ions, alors que dans une solution 0.5m NaCl est très ionisé et KCl assez peu. Si aucune différence sur $\Delta G_{f,KCl}^{\circ} - \Delta G_{f,NaCl}^{\circ}$ n'apparaît, c'est que l'influence de la dissociation de NaCl sur $\Delta G_{f,KCl}^{\circ} - \Delta G_{f,NaCl}^{\circ}$ est très faible.

3. Invariance avec la pression.

Une augmentation de pression augmente la dissociation, et cet effet est nettement plus fort pour NaCl que pour KCl (notons que les autres sels alcalins ont un comportement également dissymétrique): cependant les données de Iiyama montrent que la composition de la solution chlorurée équilibrée avec une perthite à 600°C ne dépend pas de la pression de 1 à 7 Kbar. (figure 1-1).

Il semble donc qu'aux incertitudes expérimentales près, l'effet de la dissociation sur les propriétés macroscopiques de ces solutions soit négligeable, ou du moins identique pour KCl et pour NaCl. C'est pourquoi on a toujours ignoré les propriétés de mélange des fluides et les effets de concentration pour traiter les interactions solutions de chlorures (assez diluées) - minéraux.

Pourtant il n'en est apparemment pas ainsi pour d'autres sels partiellement électrolytes.

1. Influence de la concentration sur les propriétés des fluorures alcalins.

Selon les données de Pichavant (1983), la composition d'une solution de KF-NaF en équilibre avec une perthite à 600°C et 2 Kbar dépend considérablement de la concentration de la solution: le rapport K/Na diminue lorsque la concentration augmente.

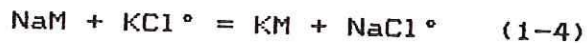
(Une certaine prudence s'impose dans l'interprétation de ce fait, car la diminution du rapport KF/NaF pourrait n'être qu'apparente, et due au fait que NaF serait peu soluble dans l'eau à haute température. Cette idée, qui s'appuie sur le fait qu'à température ordinaire NaF est beaucoup moins soluble que KF dans l'eau, a été suggérée par Wyart et Sabatier (1956) pour expliquer que le quartz est beaucoup plus soluble dans une solution de KF que dans une solution de NaF à haute température.)

2. Influence de la pression sur les propriétés des bromures, iodures, sulfates et carbonates alcalins. (fig. 1-1).

Les mesures de la composition de la solution en équilibre avec une perthite à 600° et des pressions variant de 1 à 7 Kbar publiées par Iiyama (op. cit.) montrent que seules les solutions de chlorures présentent cette particularité d'avoir une composition insensible à la pression.

Il est donc souhaitable de considérer les effets de la dissociation des solutions d'électrolytes sur leurs propriétés; bien que le cas des chlorures paraisse peu approprié étant donné leur comportement particulier, c'est de loin le type de solution le mieux documenté: c'est donc sur l'exemple des solutions de KCl et NaCl que nous allons tenter de séparer les contributions des chlorures moléculaires au $\Delta G_f^\circ, \text{KCl} - \Delta G_f^\circ, \text{NaCl}$ macroscopique.

On peut réécrire la réaction (1-1) en faisant intervenir uniquement les molécules:



Puisque les espèces non ioniques se mélangent idéalement entre elles, on admet que $G_{\text{ex}} = 0$, et une isotherme d'échange d'ions permet alors de calculer $\Delta G_{f, \text{KCl}^\circ}^\circ - \Delta G_{f, \text{NaCl}^\circ}^\circ$, à condition qu'on sache déterminer la distribution des espèces.

I C Calcul de la distribution des espèces

Elle est effectuée à l'aide des constantes de dissociation présentées dans le tableau 1-1. Ces constantes ont été mesurées dans des solutions très diluées, pour lesquelles l'équilibre entre ions et molécules est correctement représenté par :

$$\frac{\gamma^2 m_{\text{K}^+} m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{KCl}^\circ}} = K(P, T) \quad (1-5)$$

Le coefficient d'activité ionique γ étant évalué selon la théorie de Debye-Huckel: $\log \gamma = -A z^2 \frac{\sqrt{I}}{1+B\sqrt{I}}$ (1-6)

(I = force ionique)

Les paramètres A et B (tirés de Helgeson et al., 1974, 1981) sont présentés dans le tableau 1-1. Les coefficients d'activité du solvant et des chlorures moléculaires dans les solutions plus diluées que 0.1m ne s'écartent pas sensiblement de l'unité. (Lewis et Randall, 1961).

L'unité de concentration correspondant à cette expression des coefficients d'activité et de l'équilibre est la molarité. Pour des solutions $> 0.1\text{m}$, l'expression des concentrations en molalités conformément au standard conventionnel conduit à des erreurs non négligeables sur le taux de dissociation (par excès) qui s'ajoutent à l'inadéquation des coefficients d'activité dès que la force ionique dépasse 0.1m. Pour les solutions étudiées expérimentalement, dont les concentrations sont le plus

souvent dans le domaine 1m-3m:

- d'une part la force ionique pourra atteindre 2m, donc sortir très largement du domaine de validité de l'expression Debye-Huckel des coefficients d'activité ioniques; nous utiliserons cependant cette expression à défaut d'une autre meilleure;

- d'autre part les coefficients d'activité du solvant et des espèces associées ne sont plus égaux à 1; cependant, en admettant que le coefficient d'activité est le même pour le solvant et pour les chlorures moléculaires, on peut déduire ce coefficient d'activité de celui relatif aux ions par les relations de Gibbs- Duhem. Dans les conditions expérimentales envisagées, le coefficient d'activité ainsi calculé reste compris entre 1 et 1.04. Nous avons donc gardé l'approximation $\gamma_{H_2O} = \gamma_{KCl} = \gamma_{NaCl} = 1$.

- enfin et surtout, pour exprimer les concentrations en molarités il faut connaître les densités de ces solutions supercritiques. Malheureusement il n'y a pratiquement pas de mesures disponibles: la densité des solutions de NaCl a été mesurée par Hilbert (1979) et calculée par Helgeson (1981) pour des solutions 1m jusqu'à 500°C et 5 Kbar, pour des solutions 2 et 3m jusqu'à 400°C; nous avons extrapolé ces déterminations pour les conditions expérimentales qui nous intéressent, et estimé encore plus approximativement la densité des solutions de KCl en utilisant la différence de volume molaire partiel entre KCl et NaCl aqueux (Helgeson, 1981). Un calcul de distribution des espèces a été ainsi réalisé (méthode n°1)

Une autre manière d'effectuer le calcul de distribution des espèces (méthode n°2) est celle proposée par Helgeson et al. (1981) et Helgeson (1981), utilisant le standard conventionnel et des coefficients d'activité ioniques qui

Figure 1-2 - γ = coefficient d'activité ionique dans une solution 2.2m de (K,Na)Cl, en fonction de la composition K/K+Na. Calcul n°1.

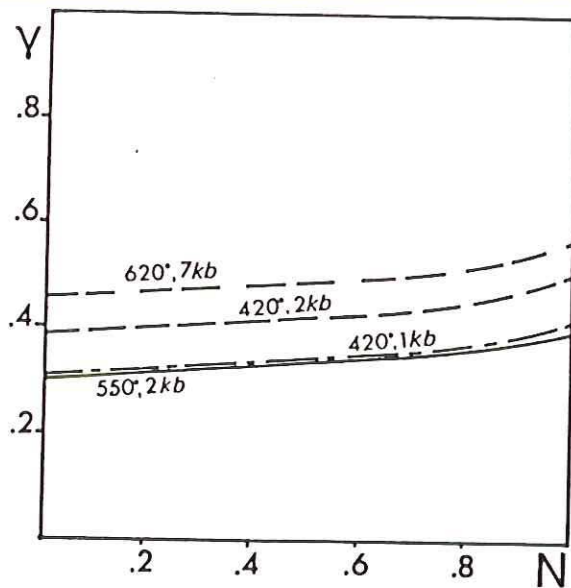


Figure 1-3 - $\beta = K^+/KCl^\circ$ et $\beta' = Na^+/NaCl^\circ$ dans des solutions aqueuses 2.2m de (K,Na)Cl, en fonction de la composition K/K+Na. Calcul n°1.

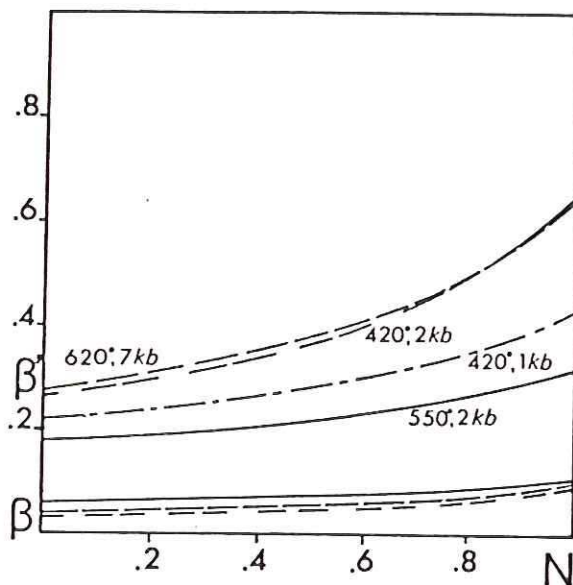


Figure 1-4 - γ = coefficient d'activité ionique dans une solution 2.2m de (K,Na)Cl, en fonction de la composition K/K+Na. Calcul n°2.

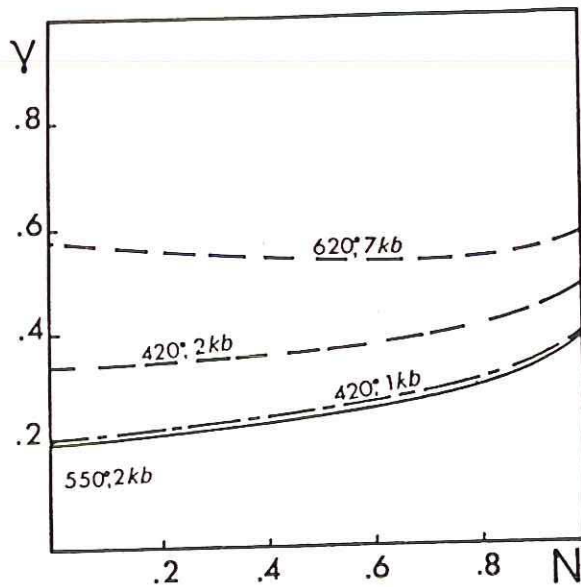
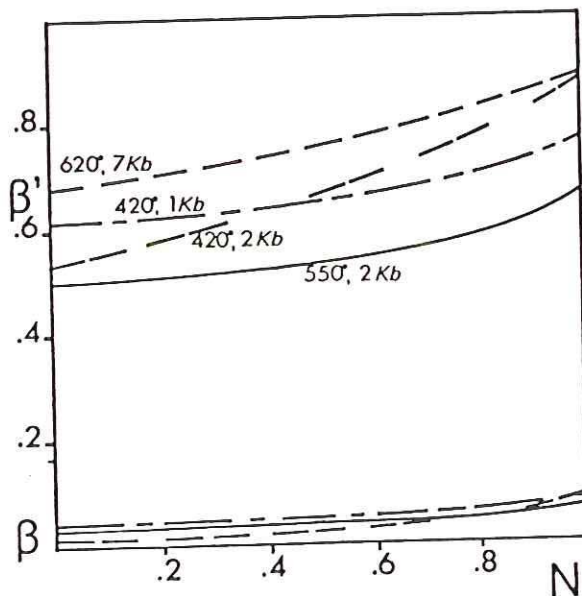


Figure 1-5 - $\beta = K^+ / KCl^\circ$ et $\beta' = Na^+ / NaCl^\circ$ dans des solutions aqueuses 2.2m de (K,Na)Cl, en fonction de la composition K/K+Na. Calcul n°2.



prennent en compte la solvation des ions et les interactions à courte distance. Cette méthode conduit à des résultats très différents de la précédente.

Les deux types de calcul ont été faits pour des solutions de concentration 2.2m (correspondant aux données expérimentales présentées au chapitre II C). Les coefficients d'activité (γ) et fraction dissociée de KCl (β) et de NaCl (β') ainsi calculés en fonction du rapport $K/Na+K$ de la solution sont présentés fig 1-2 et 1-3 (méthode n°1) et 1-4 et 1-5 (méthode n°2). NaCl est très sensiblement ionisé dans les deux cas, mais la différence entre les deux modes de calcul est importante. Le choix de l'évaluation la plus vraisemblable sera discuté au paragraphe II C 3 b.

II Les données expérimentales

La première partie de ce chapitre présente le calcul de $\Delta G_{f,KCl}^{\circ} - \Delta G_{f,NaCl}^{\circ}$ à partir des données de la littérature sur les réactions d'échange d'ions entre solutions hydrothermales KCl-NaCl et micas, feldspaths et feldspathoïdes (cf. Pascal et Roux, 1982).

Dans une deuxième section, ayant montré la nécessité d'acquérir de nouvelles données sur les isothermes micas-solution de chlorures alcalins, nous présentons les résultats de trois isothermes réalisées à 420°C, 1 Kbar et 2 Kbar, et 550°C, 2 Kbar. Ces résultats permettront:

(1) de préciser les propriétés de mélange de la série muscovite-paragonite.

(2) de confirmer la valeur de $\Delta G_{f,KCl}^{\circ} - \Delta G_{f,NaCl}^{\circ}$ proposée dans la première section.

(3) à l'aide du calcul de distribution des espèces exposé dans la section IC, de proposer une détermination de $\Delta G_{f,KCl}^{\circ} - \Delta G_{f,NaCl}^{\circ}$.

II A Données de la littérature: feldspaths, feldspathoïdes et micas.

1. Equilibre entre feldspaths et solution.

* Calcul de ΔG°_r .

ΔG°_r a été calculé à partir des compositions de la solution hydrothermale en équilibre avec des perthites de haute température, entre 300 et 700°C, données par Lagache et Weisbrod (1977). Pour tirer ΔG°_r de la relation (1-2) et de ces données, il faut connaître l'énergie libre de mélange de la solution solide des feldspaths alcalins. Thompson et Waldbaum (1968, 1969a et b) ont montré que celle-ci est représentée de manière satisfaisante par un

modèle régulier asymétrique:

$$G_x^{ex} = W_{G1} X^2 (1-X) + W_{G2} X (1-X)^2 \quad (1-7)$$

Les valeurs de W_{G1} et W_{G2} ont été calculées à partir des déterminations du solvus des feldspaths de haute température de Smith et Parsons (1974) et de Lagache et Weisbrod (1977).

$$W_{G1} (J) = 9577 + 1.322 T (K)$$

$$W_{G2} (J) = 26066 - 9.519 T (K)$$

$$\Delta G_f^\circ (J) = -16790 + 9.744 T (K)$$

Toutes ces données concernent le domaine de pression 1 à 2 Kbar, à l'intérieur duquel l'effet des variations de pression, du même ordre que les incertitudes expérimentales, a été négligé.

* Calcul de $\Delta G_{f, orthose}^\circ - \Delta G_{f, albite}^\circ$

Cette valeur est obtenue à partir des données publiées par Robie et Waldbaum (1968), Helgeson et al. (1978), et Robie et al. (1978). Les feldspaths obtenus par synthèse hydrothermale ayant une structure de haute température, les données correspondantes ont été prises dans les tables. Le tableau 1-2 regroupe les valeurs de ΔG_f° pour $T = 400, 500, 600, 700, \text{ et } 800^\circ\text{C}$.

La fonction ΔG_f° utilisée est l'énergie libre de formation à (P,T) à partir des éléments pris dans leur état standard à 25°C , 1 bar. Ce choix, introduit par Helgeson, permet notamment de s'affranchir des discontinuités de l'énergie libre de formation conventionnelle, dues aux changements d'état des éléments dans l'intervalle de température étudié.

Il existe une autre détermination de $\Delta G_{f, orthose}^\circ - \Delta G_{f, albite}^\circ$ indépendante des valeurs provenant d'études calorimétriques que nous venons de citer. Celle-ci a été proposée par

Delbove (1971) et utilise la détermination expérimentale d'isothermes d'équilibre entre des halogénures fondus binaires (chlorures, bromures, iodures de sodium et de potassium) et les feldspaths alcalins. L'auteur donne une valeur moyenne de $\Delta G^\circ_{f, orthose} - \Delta G^\circ_{f, albite}$ (énergie libre de formation conventionnelle) égale à -30585 J à 800°C, 1 bar. Cette détermination s'appuie sur une expression de l'enthalpie libre de mélange des sels fondus déterminée par Hersh et Kleppa (1965) et une expression de l'enthalpie libre des feldspaths déterminée par l'auteur à partir de ses isothermes d'équilibre. Par souci de cohérence $\Delta G^\circ_{f, orthose} - \Delta G^\circ_{f, albite}$ a été recalculé en utilisant pour les feldspaths la fonction d'enthalpie de mélange décrite au paragraphe précédent. On obtient, en adoptant le même standard que pour les autres déterminations:

$$\Delta G^\circ_{f, orthose} - \Delta G^\circ_{f, albite} = -44631 \text{ J}$$

Cette détermination présente l'intérêt de n'utiliser que les données thermochimiques sur les halogénures alcalins fondus, qui sont connues avec une bien meilleure précision que celle sur les silicates. L'incertitude sur ce terme est pour l'essentiel celle provenant des équilibres d'échange entre feldspaths et sels fondus estimée à environ 2000 J (2%).

La valeur de $\Delta G^\circ_{f, orthose} - \Delta G^\circ_{f, albite}$ ainsi obtenue est très voisine de celle issue des tables de Helgeson et al. (1978) (-47242 J), et Robie et al. (1968), (-46346 J), et curieusement plus éloignée de celle calculée à partir des données plus récentes de Robie et al. (1978) (-37777 J).

2. Equilibre entre feldspathoïdes et solution hydrothermale.

* Calcul de ΔG°_r

Cette grandeur est tirée de l'étude expérimentale de

Tableau 1-2 - Equilibres entre feldspaths et solution hydrothermale

T, °C	400	500	600	700	800	Réf.
$\Delta G^\circ_{\text{orthose}} - \Delta G^\circ_{\text{albite}}$	-42358	-43505	-44706	-45957	-47242	(H)
(J/mole)	-35577	-36146	-36693	-37242	-37777	(RHF)
	-43229	-43936	-44706	-45508	-46346	(RW)
					-44631	(FD)
PΔV	1724	1724	1724	1724	1724	
ΔG°_r	-10231	-9256	-8281	-7303	-6332	
$\Delta G^\circ_{f, \text{KCl}} - \Delta G^\circ_{f, \text{NaCl}}$	-30402	-32525	-33701	-36926	-39186	(H) (1)
	-23621	-25166	-26688	-28211	-29721	(RHF) (2)
	-31273	-32956	-34701	-36477	-38290	(RW) (3)
					-36575	(FD) (4)

Tableau 1-3 - Equilibres entre feldspathoïdes et solution hydrothermale

T, °C	400	500	600	700	800	
$\Delta G^\circ_{\text{kalsil.}} - \Delta G^\circ_{\text{néphél.}}$	-39987	-40811	-41756	-42857	-44150	(H)
	-31514	-32493	-33349	-34465	-35771	(RHF)
PΔV	1171	1171	1171	1171	1171	
ΔG°_r	-945	-359	227	813	1394	
$\Delta G^\circ_{f, \text{KCl}} - \Delta G^\circ_{f, \text{NaCl}}$	-37871	-39281	-40812	-42499	-44373	(H) (5)
	-29398	-30963	-32405	-34107	-35994	(RHF) (6)

Tableau 1-4 - Equilibres entre micas et solution hydrothermale

T, °C	500	550	570	
$\Delta G^\circ_{\text{muscov.}} - \Delta G^\circ_{\text{parag.}}$	-49538	-50375	-50710	(H)
	-53262	-54813	-55436	(RHF+HD)
PΔV	837	837	837	
ΔG°_r	-19627	-16004	-12611	
$\Delta G^\circ_{f, \text{KCl}} - \Delta G^\circ_{f, \text{NaCl}}$	-29074	-33534	-37262	(H) (7)
	-32798	-37972	-41988	(RHF+HD) (8)

- (H) Détermination à partir des données de Helgeson et al. (1978)
 (RHF) Robie et al. (1978)
 (FD) Delbove (1971)
 (RW) Robie et al. (1968)
 (HD) Holland (1979)

Les numéros de la colonne de droite correspondent à ceux de la figure 1-6.

la réaction d'échange d'ions entre les minéraux de la série néphéline-kalsilite et une solution KCl-NaCl, de 500 à 900°C et 2 Kbar, ainsi que de la lacune de miscibilité entre néphéline et kalsilite (Roux, 1979):

$$\Delta G_r^\circ \text{ (J)} = -4887 + 5.853 \text{ T (K)}.$$

* Calcul de $\Delta G_{f,\text{kalsilite}}^\circ - \Delta G_{f,\text{néphéline}}^\circ$

Les données thermochimiques existent dans les tables de Helgeson et al. (1978) et de Robie et al. (1978) à 400° et 500°C; il n'existe pas de données sur le pôle kalsilite au-dessus de 537°C, température à laquelle est signalé un changement de phase. (cependant ce changement de phase n'a pas été observé dans l'étude expérimentale des échanges feldspathoïdes-solution hydrothermale). Pour cette raison, les résultats à 600, 700 et 800°C proviennent d'une extrapolation à partir des expressions analytiques de la chaleur spécifique. Il faut enfin remarquer que les relations entre la kaliophyllite utilisée dans les mesures calorimétriques et la kalsilite de synthèse hydrothermale sont mal connues. Les résultats sont présentés dans le tableau 1-3.

3. Equilibre entre micas et solution hydrothermale

* Calcul de ΔG_r°

Il n'existe que trois isothermes d'équilibre pour la réaction mica-solution, à 500, 550 et 570°C et 1 Kbar (Iiyama, 1964), et une détermination du solvus à 2 Kbar (Eugster et al., 1972). Le calcul a été effectué de façon analogue à celle décrite pour les feldspaths (paragraphe 1), en prenant le même modèle de mélange qui est compatible avec les données expérimentales. Les valeurs de W_G utilisées sont celles qui ont été proposées par Chatterjee et Froese (1972) à partir du solvus, soit à 1 Kbar:

$$W_{G1} \text{ (J)} = 12895 + 0.7104 \text{ T (K)}$$

$$W_{G2} \text{ (J)} = 19000 + 1.654 \text{ T (K)}$$

On obtient alors les valeurs suivantes de ΔG_r° à partir des isothermes de Iiyama:

$$\Delta G_r^\circ \text{ (500°C)} = -19627 \pm 2954 \text{ J}$$

$$\Delta G_r^\circ \text{ (550°C)} = -16004 \pm 2761 \text{ J}$$

$$\Delta G_r^\circ \text{ (570°C)} = -12611 \pm 2059 \text{ J}$$

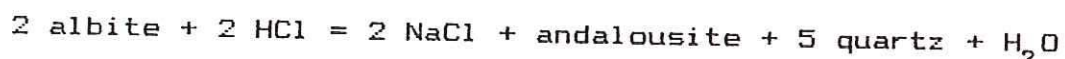
La variation de 700 J de ΔG_r° pour seulement 70°C ne semble pas plausible par comparaison avec les résultats obtenus pour les autres systèmes. L'incertitude sur le ΔG_r° de cette réaction est donc nettement supérieure à l'écart type de la moyenne individuelle de chaque isotherme.

* Calcul de $\Delta G_{f,\text{muscovite}}^\circ - \Delta G_{f,\text{paragonite}}^\circ$

Seules les tables de Helgeson et al. fournissent simultanément les énergies libres de formation de la muscovite et de la paragonite. Cependant, les données thermodynamiques relatives à la paragonite proposées par Holland (1979) sont cohérentes avec les tables de Robie et al. (1978). Nous avons donc calculé $\Delta G_{f,\text{muscovite}}^\circ$ à partir des données de Robie et al. (1978) et $\Delta G_{f,\text{paragonite}}^\circ$ à partir des données de Holland (1979).

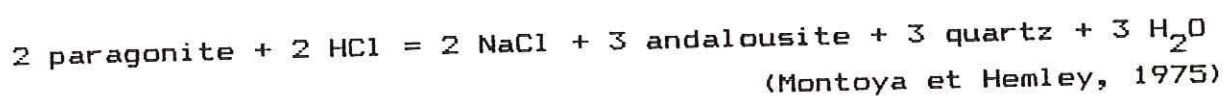
Les valeurs de $\Delta G_{f,\text{KCl}}^\circ - \Delta G_{f,\text{NaCl}}^\circ$ ainsi obtenues sont données dans le tableau 1-4.

4. Une détermination supplémentaire de $\Delta G_{f,\text{KCl}}^\circ - \Delta G_{f,\text{NaCl}}^\circ$ découle directement de l'étude du système $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{HCl}$ publiée par Popp et Frantz (1980); cette étude proposait une détermination des constantes d'équilibre des réactions suivantes entre 400 et 700°C, 1 Kbar:

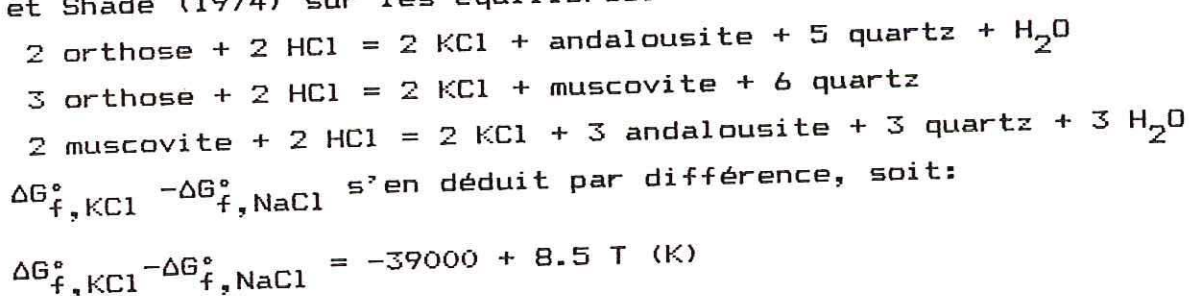


(Popp et Frantz, 1980)





A partir de ces constantes d'équilibre et des données thermochimiques sur les minéraux impliqués dans ces réactions, les auteurs ont proposé une valeur de $\Delta G_{f,\text{NaCl}}^\circ - \Delta G_{f,\text{HCl}}^\circ$. Parallèlement, ils ont fourni une détermination analogue de $\Delta G_{f,\text{KCl}}^\circ - \Delta G_{f,\text{HCl}}^\circ$, en utilisant les données expérimentales de Montoya et Hemley (1975) et Shade (1974) sur les équilibres:



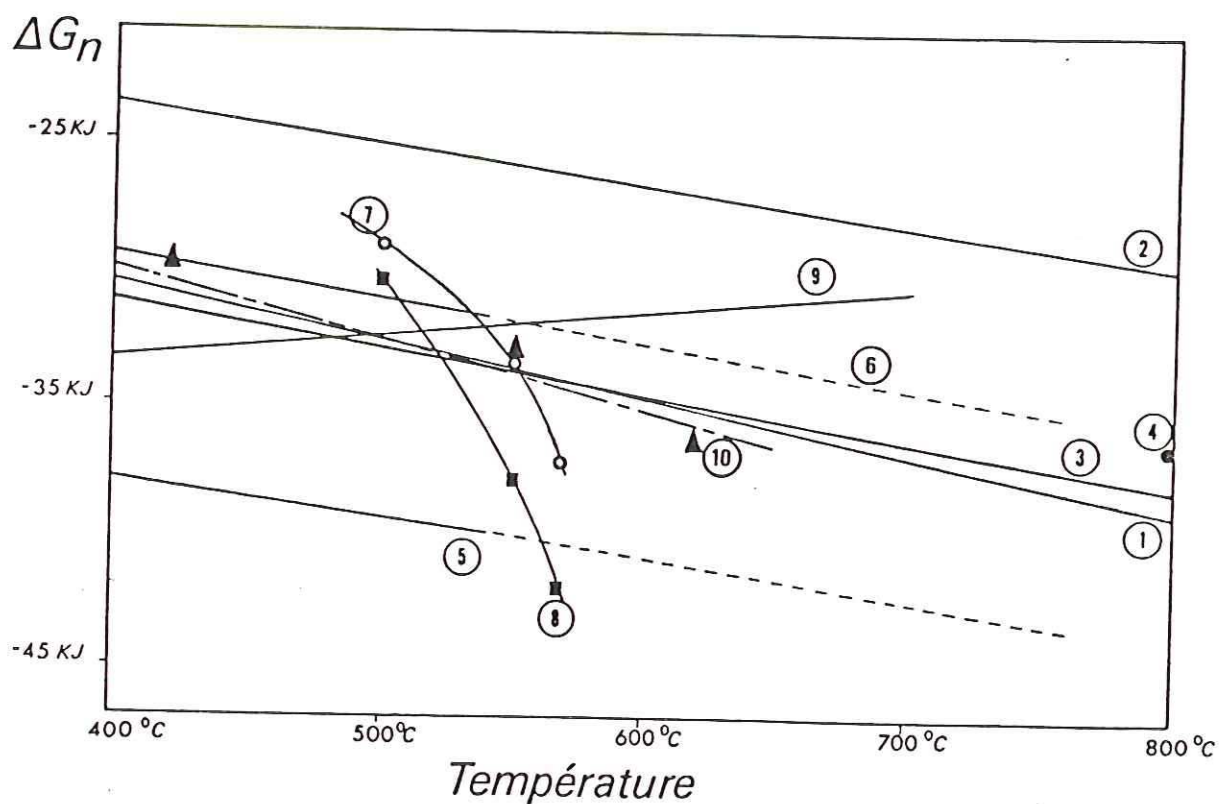
Popp et Frantz ont souligné le bon accord qui existe entre les valeurs de cette grandeur déterminée à 500 et 600°C, et celles qu'ils ont obtenues par un calcul semblable à celui que nous présentons au paragraphe 1 (équilibre feldspath-solution) utilisant le ΔG_r° publié par Lagache et Weisbrod (1977) et les données thermochimiques pour les minéraux des tables de Helgeson et al. (ce dernier résultat est pratiquement confondu avec notre valeur "feldspath-Helgeson" de $\Delta G_{f,\text{KCl}}^\circ - \Delta G_{f,\text{NaCl}}^\circ$); toutefois cet accord n'est bon que dans un faible intervalle de température.

II B Discussion

Pour en faciliter la comparaison, toutes les valeurs de $\Delta G_{f,\text{KCl}}^\circ - \Delta G_{f,\text{NaCl}}^\circ$ sont présentées sur la figure 1-6. Compte tenu des incertitudes sur les valeurs des grandeurs thermochimiques des tables (environ 5000 J) et des diverses hypothèses et approximations nécessaires, les résultats sont tout-à-fait cohérents. Une première estimation de

Figure 1-6 - Valeurs de ΔG_n° , $-\Delta G_{f,NaCl}^{\circ} = \Delta G_n^{\circ}$, à $P=2$ Kbar.

- n°1,2,3,4: déterminations à partir d'équilibres feldspaths-solution (cf. table 1-2)
- n°5,6: déterminations à partir d'équilibres feldspathoïdes solution (cf. table 1-3)
- n°7,8: déterminations à partir d'équilibres micas-solution (cf. table 1-4)
- n°9: détermination à partir des données de Popp et Frantz.
- n°10: détermination à partir des nouvelles données d'équilibre micas-solution.



$\Delta G_{f,KCl}^{\circ} - \Delta G_{f,NaCl}^{\circ}$ peut être proposée entre 500 et 600°C et 1 à 2 Kbar, soit: 35000 J \pm 7000.

L'objet de cette discussion est de voir dans quelle mesure cette valeur peut être précisée, en reprenant chaque détermination et les incertitudes associées.

1. Détermination Popp et Frantz (fig 1-6, n°9)

L'incertitude sur les points expérimentaux utilisés par les auteurs peut être estimée à environ 10 KJ d'après les figures publiées. Compte tenu de cette dispersion et de l'utilisation de différentes sources de données, la variation de $\Delta G_{f,KCl}^{\circ} - \Delta G_{f,NaCl}^{\circ}$ avec T ne semble pas pouvoir être évaluée avec confiance.

2. Détermination à partir des micas (figure 1-6, n°7 et 8)

L'incertitude porte sur les valeurs des données thermochimiques sur les micas: pour les tables de Helgeson et al., cette incertitude est difficile à évaluer (cf. pages 80-81 de ces tables), et pour les valeurs dues à Holland (1979) et Robie et al. (1978) l'incertitude sur la différence peut être estimée à 5000 J. En ce qui concerne les isothermes d'équilibre entre micas et solution, la précision est du même ordre que celle des données utilisées par Popp et Frantz. La variation de $\Delta G_{f,KCl}^{\circ} - \Delta G_{f,NaCl}^{\circ}$ avec la température est trouvée de signe opposé et n'est pas considérée comme significative.

3. Détermination à partir des feldspaths alcalins. (figure 1-6, n°1, 2, 3 et 4).

C'est le cas le plus favorable, du fait du grand nombre de données expérimentales, qui permet des évaluations indépendantes de chacun des termes intervenant dans le

calcul. La valeur considérée la plus probable est celle obtenue à partir de de Delbove (1971) à 800°C (figure 1-6, n°4), et de la pente déduite des équilibres entre feldspaths et solution hydrothermale connus avec précision dans un large domaine de température (op. cit.). Cette pente ne dépend pas beaucoup de la source des données utilisée pour l'entropie des feldspaths, comme on peut s'en persuader en comparant sur la figure 1-6 les trois courbes 1, 2 et 3 correspondant aux trois sources de données thermochimiques utilisées pour les feldspaths. On obtient alors la relation suivante, qui donne une bonne approximation linéaire de $\Delta G_{f,KCl}^{\circ} - \Delta G_{f,NaCl}^{\circ}$ entre 400 et 800°C:

$$\Delta G_{f,KCl}^{\circ} - \Delta G_{f,NaCl}^{\circ} \text{ (J)} = -16500 (\pm 2500) + 18 (\pm 4) T \text{ (K)}$$

4. Détermination à partir des feldspathoides. (figure 1-6, n°5 et 6).

La qualité du résultat est plus incertaine, du fait des hypothèses qu'il a fallu introduire pour faire le calcul (cf. supra); toutefois, la pente obtenue, qui dépend principalement des équilibres d'échange d'ions, est très voisine de celle déterminée indépendamment à l'aide des feldspaths. La valeur absolue de $\Delta G_{f,KCl}^{\circ} - \Delta G_{f,NaCl}^{\circ}$ calculée en prenant les données thermochimiques sur les solides des tables de Robie et al. (1978) est aussi étonnamment proche de celle proposée dans le paragraphe précédent avec les feldspaths (relation 10). En revanche, les valeurs extraites des tables de Helgeson et al. conduisent à un résultat qui s'écarte d'environ 8000 J de la valeur précédente. Il faut noter que les données thermochimiques de la néphéline des tables de Helgeson et al. sont obtenues à l'aide de réactions où intervient l'analcime dont la stoechiométrie n'est probablement pas celle de la formule idéalisée $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$.

En conclusion, la plupart des déterminations de

$\Delta G_{f,KCl}^{\circ} - \Delta G_{f,NaCl}^{\circ}$ se regroupent dans un intervalle de 2500 J de part et d'autre de la droite proposée à partir des données sur les feldspaths et que nous considérons être la meilleure estimation:

$$\Delta G_{f,KCl}^{\circ} - \Delta G_{f,NaCl}^{\circ} \text{ (J)} = -16500 (\pm 2500) + 18 (\pm 4) T \text{ (K)}$$

Les courbes 2 et 5 sur la figure 1-6, qui font exception, sont à la limite des incertitudes cumulées dans leur détermination (± 5000 J). Les déterminations à partir des micas (n° 7 et 8) semblent pouvoir être précisées par la réalisation de nouvelles isothermes.

II C Données nouvelles: micas

La nécessité d'obtenir de nouvelles isothermes mica-solution hydrothermale est l'une des conclusions de ce qui précède.

En fait cette nécessité concerne non seulement les propriétés du fluide mais aussi celles du solide; la détermination directe du solvus avec précision est difficile, et Eugster et al. (1972) ont souligné l'existence de micas naturels dont les compositions sont nettement à l'intérieur de la lacune de miscibilité mesurée expérimentalement; cette dernière n'est confirmée par les données d'échange d'ions de Iiyama que dans un très petit intervalle de température. La dépendance des paramètres de mélange de la solution solide vis-à-vis de la température est donc mal connue.

Comme exemple de la nécessité d'obtenir des données plus précises sur les micas pour les applications à la pétrologie, Gunter et Eugster (1980) ont calculé à partir des données du solvus que le mica en équilibre avec une perthite à 500 et 600°C est une paragonite presque pure,

résultat que contredisent de très nombreuses observations. Ce calcul, en plus des données du solvus, se fonde sur la composition de la solution en équilibre avec une perthite (données de Lagache et Weisbrod, 1977) et celle de la solution en équilibre avec deux micas déduite de deux sources différentes avec une cohérence acceptable: d'une part, des données d'échange d'ions et d'autre part de mesures de composition des solutions chlorurées en équilibre avec muscovite-quartz- sanidine et paragonite-quartz-albite. Malgré la redondance des données, et bien que la composition de la solution en équilibre avec une perthite soit connue avec certitude, le résultat du calcul est erroné.

Nous déterminerons donc non seulement l'enthalpie libre de la réaction d'échange d'ions sur le plus grand intervalle de température possible, mais aussi les propriétés de la solution solide en soignant particulièrement la précision des analyses. C'est sur cet exemple que sera tenté un calcul de distribution des espèces et la détermination de l'enthalpie libre de la réaction entre micas et chlorures associés.

1. Mode opératoire.

Chaque isotherme (420°C, 1 Kbar, 420°C, 2 Kbar et 550°C, 2 Kbar) est construite à l'aide de quinze à vingt-cinq points.

Environ 100 microlitres de solution de concentration 2m à 3m et 100 mg de gel de mucovite ou de paragonite sont placés dans un tube en or, et soumis aux conditions physiques désirées dans une autoclave à joint froid conventionnel de grand volume. Après cristallisation du gel et équilibrage entre solide et solution, on récupère la totalité du contenu de chaque tube après l'avoir solidifié dans l'azote liquide afin d'éviter toute perte de solution

à l'ouverture.

La solution est ensuite analysée par photométrie de flamme; après avoir pesé le solide, on en prélève une partie pour analyser K et Na en accordant une attention particulière aux interférences (K-Na mais aussi Al-alcalins) (isotherme 550°C, 2 Kbar). Pour les deux autres isothermes, le solide n'a pas été analysé, et sa composition a été calculée à partir de celle de la solution et des données de remplissage par les relations suivantes:

$$N' n' + X' x' = N'' n'' + X'' x'' \quad (1-8)$$

$$n' = n'' \quad (1-9)$$

$$x' = x'' \quad (1-10)$$

X et N sont les fractions molaires des pôles potassiques respectivement du solide et de la solution, x et n les nombres de moles Na+K dans le solide et dans la solution respectivement. (') représente les produits de départ et (') représente les produits après essai. On a considéré que la solubilité du mica est assez faible pour que le nombre d'alcalins en solution ne varie pas au cours de l'essai, d'où les relations 1-9 et 1-10.

Les données expérimentales sont rassemblées dans le tableau 1- 5: composition et masse des produits avant et après essai. La relation 1-9 est généralement vérifiée de manière satisfaisante; lorsque le solide a été analysé, l'accord entre composition mesurée et composition calculée est correct.

La durée des essais a été de 3 semaines pour l'isotherme à 550° et 3 mois pour les isothermes à 420°C. L'équilibre est considéré comme réalisé pour les raisons suivantes:

- dans chaque isotherme l'un des points a été obtenu à partir de deux produits de départ différents (gel de muscovite et gel de paragonite): les compositions après essai sont identiques.

Tableau 1-5. Données expérimentales des isothermes d'échange d'ions entre muscovite-paragonite et solution de (K,Na)Cl.

Isotherme 1: 420°C, 1 Kbar

n'	1.23	1.24	1.25	1.27	1.29	1.30	1.31	1.33	1.34	1.35	1.36	1.37	1.38	1.39
(K)S	0.1808	0.2851	0.3659	0.5664	1.114	1.404	1.632	1.899	2.014	0.0	0.08250	0.1808	0.3659	0.5664
(Na)S	1.725	1.627	1.551	1.362	0.8468	0.5738	0.3596	0.1087	0.0	1.895	1.817	1.725	1.551	1.362
mS	111.6	118.6	116.1	121.8	121.7	120.7	114.9	123.3	112.5	116.4	117.6	117.2	118.4	123.3
(K)G	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.629	2.629	2.629	2.629	2.629
(Na)G	2.746	2.746	2.746	2.746	2.746	2.746	2.746	2.746	2.746	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
mG	91.40	94.00	77.20	76.10	90.50	74.50	64.80	76.70	78.80	59.60	62.80	62.70	71.00	77.20
K-m	5.650	7.780	9.060	10.12	9.830	14.32	28.25	39.95	33.69	19.70	26.43	33.70	53.08	77.50
Na-m	207.4	216.0	212.5	220.8	226.5	221.8	196.9	200.2	193.4	197.2	202.0	187.3	169.6	157.3
Récup.	100.2	98.68	99.60	98.32	99.03	98.89	98.39	97.02	100.2	98.36	102.2	98.96	98.13	98.74
X _m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
X _c	0.05792	0.1005	0.1575	0.2809	0.5057	0.7577	0.8925	0.9160	0.8919	0.8722	0.9022	0.9220	0.9423	0.9574
Na	0.02652	0.03477	0.04088	0.04382	0.04159	0.06065	0.1255	0.1664	0.1484	0.09081	0.1157	0.1525	0.2384	0.3301

Isotherme 2: 420°C, 2 Kbar.

n'	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.10	2.11	2.12	2.13	2.14	2.15	2.16
(K)S	0.1808	0.2851	0.3659	0.467	0.5664	0.8381	1.1143	1.632	1.780	1.899	2.014	0.0	0.08250	0.1808
(Na)S	1.725	1.625	1.551	1.45	1.362	1.106	0.84687	0.3596	0.2202	0.1087	0.0	1.895	1.817	1.725
mS	130.6	113.1	162.4	168.8	144.5	124.8	153.78	81.20	122.0	99.20	167.9	105.0	114.0	110.1
(K)G	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.629	2.629	2.629
(Na)G	2.746	2.746	2.746	2.746	2.746	2.746	2.746	2.746	2.746	2.746	2.746	0.0	0.0	0.0
mG	113.8	94.30	135.0	115.4	92.80	91.40	121.24	62.30	78.50	73.20	102.0	56.80	98.70	104.9
K-m	5.630	5.950	9.430	11.74	10.28	9.930	14.934	10.68	28.11	19.31	80.26	18.43	30.97	39.03
Na-m	242.2	211.2	298.7	313.7	263.7	131.7	279.07	152.0	210.9	179.5	252.6	173.8	186.1	170.8
Récup.	99.59	100.4	99.01	100.3	98.33	58.38	97.523	100.6	97.93	99.8	98.42	96.64	100.3	100.0
X _m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
X _c	0.05747	0.10165	0.1346	0.2120	0.2802	0.3490	0.46850	0.7126	0.8744	0.8408	0.9163	0.8723	0.9172	0.9307
Na	0.02272	0.02740	0.03060	0.03607	0.03752	0.07009	0.05081	0.06566	0.1176	0.09715	0.2411	0.09586	0.1427	0.1860

Isotherme 3: 550°C, 2 Kbar

n'	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	3.12	3.13	3.14
(K)S	0.06433	0.1284	0.25358	0.5138	1.006	0.5138	1.498	1.006	0.0	2.009	0.06433	0.1284	0.2535	1.498
(Na)S	2.770	2.440	1.854	1.571	1.013	1.571	0.5300	1.013	2.344	0.0	2.770	2.440	1.854	0.5300
mS	100.0	166.2	162.6	153.5	162.9	85.80	164.6	107.3	110.4	170.0	168.0	163.5	156.7	111.1
(K)G	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.617	0.0	1.617	2.629	0.0	2.629	2.629	2.629	1.617
(Na)G	2.746	2.746	2.746	2.746	2.746	1.057	2.746	1.057	0.0	2.746	0.0	0.0	0.0	1.057
(K)G	66.90	161.0	124.4	181.3	110.9	67.50	111.6	73.30	62.70	132.1	124.7	117.5	112.9	76.40
K-m	267.9	366.3	319.5	17.28	25.36	18.63	30.89	48.80	33.73	47.10	65.01	64.01	70.07	94.94
Na-m	3.796	9.177	15.24	294.7	304.2	148.6	300.1	166.8	214.1	305.7	399.7	324.0	267.9	130.6
Récup.	95.86	87.96	97.68	97.49	100.2	93.49	99.15	99.53	95.77	103.3	97.59	92.40	102.3	100.1
X _m	0.01575	0.02420	0.07588	0.1184	0.0	0.7447	0.6787	0.8969	0.8062	0.8041	0.8315	0.8577	0.8927	0.9560
X _c	0.01346	0.02467	0.07500	0.1228	0.4550	0.7385	0.7030	0.9052	0.7864	0.8159	0.8298	0.8437	0.9032	0.9551
Na	0.01397	0.02444	0.04553	0.05539	0.07695	0.1114	0.09333	0.2263	0.1361	0.1335	0.1399	0.1650	0.2073	0.4209

Composition des produits de départ:

(K)S: concentration en KCl (mole/Kg) de la solution de départ
 (Na)S: concentration en NaCl (mole/Kg) de la solution de départ
 mS: masse de solution au départ (mg)
 (K)G: titre en K du gel (mole/Kg)
 (Na)G: titre en Na du gel (mole/Kg)
 mG: masse de gel (mg)

Analyses du mica et de la solution après essai:

K-m: nombre de micromoles K dans la solution après essai
 Na-m: " " " " " "
 Xm: K/(Na+K) dans le mica: dosage par photométrie de flamme
 de K et Na dans le solide après essai, 0 si n.d.;
 Xc: K/(Na+K) dans le mica: calcul à partir de la composition des
 produits de départ et de l'analyse de la solution;
 Nm: K/(Na+K) de la solution: dosé par photométrie de flamme.

2.17	2.18	2.19	2.20	2.21
0.3659	0.5664	0.8381	1.114	1.404
1.551	1.362	1.106	0.8468	0.5738
117.1	96.70	120.7	124.0	119.8
2.629	2.629	2.629	2.629	2.629
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
67.30	57.20	65.10	61.70	88.70
53.62	62.35	102.1	139.4	169.4
170.3	125.0	126.5	101.0	65.43
99.77	100.5	97.43	98.88	99.12
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.9384	0.9516	0.9784	0.9826	0.9883
0.2395	0.3328	0.4467	0.5798	0.7214

3.15	3.16	3.17	3.19	3.21	3.22	3.23	3.24	3.25	3.26
0.5138	1.006	1.498	1.884	1.282	1.003	0.8021	0.5770	0.3772	0.2027
1.571	1.013	0.5300	0.1280	0.8478	1.174	1.408	1.671	1.904	2.108
163.5	156.5	167.5	164.1	109.4	108.7	113.4	102.4	141.1	112.8
2.629	2.629	2.629	2.629	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0	0.0	0.0	0.0	2.746	2.746	2.746	2.746	2.746	2.746
174.3	98.80	143.0	115.6	130.4	68.00	165.1	72.00	75.30	67.70
108.2	163.7	252.9	306.4	17.15	21.00	17.74	16.02	20.09	11.55
225.9	149.6	83.27	20.29	223.1	222.6	232.1	224.5	307.9	256.2
98.02	99.16	98.96	98.97	103.1	102.9	99.68	104.5	101.9	102.7
0.9401	0.9703	0.9891	0.9980	0.0	0.5010	0.0	0.0	0.1697	0.06241
0.9424	0.9705	0.9877	0.9983	0.3454	0.4745	0.1614	0.2213	0.1620	0.06253
0.3239	0.5225	0.7523	0.9379	0.07138	0.08621	0.07101	0.06661	0.06125	0.04314

- les points expérimentaux sont très peu dispersés de part et d'autre des isothermes, et cette dispersion est inférieure aux incertitudes des analyses.

2. Résultats

Comme il a été exposé au paragraphe I B, pour chaque point expérimental, on peut écrire deux équilibres entre micas et solution: l'un (a) entre le solide et les pôles potassique et sodique réels de la solution hydrothermale (1-1) et l'autre (b) entre le solide et les chlorures associés (1-4), qui permettront de calculer respectivement

$$\Delta G_{f,KCl}^{\circ} - \Delta G_{f,NaCl}^{\circ} \text{ et } \Delta G_{f,KCl}^{\circ} - \Delta G_{f,NaCl}^{\circ}$$

Ces deux équilibres s'expriment respectivement par les relations:

$$(a) \quad -\Delta G_r^{\circ} = RT \ln \left(\frac{X}{1-X} \frac{1-N}{N} \right) + \frac{dG_x^{ex}}{dX} \quad (1-11)$$

$$\text{et (b)} \quad -\Delta G_r^{\circ} = RT \ln \left(\frac{X}{1-X} \frac{(1-N)(1-\beta')}{N(1-\beta)} \right) + \frac{dG_x^{ex}}{dX} \quad (1-12)$$

β et β' désignent respectivement les fractions dissociées de KCl et de NaCl (fig. 1-3 et 1-5)

$$\text{et } \Delta G_r^{\circ} = \Delta G_{f,muscovite}^{\circ} - \Delta G_{f,paragonite}^{\circ} - (\Delta G_{f,KCl}^{\circ} - \Delta G_{f,NaCl}^{\circ})$$

On admet que l'enthalpie libre d'excès de la solution muscovite-paragonite est de la forme:

$$G_x^{ex} = W_{G1} X^2 (1-X) + W_{G2} X (1-X)^2$$

conformément au modèle utilisé par Eugster et al. (1972).

La condition d'équilibre 1-11 entre solide et pôles réels de la solution s'écrit alors:

$$Z = \Delta G_r^{\circ} + W_{G1} X (2-3X) + W_{G2} (1-X) (1-3X) \quad (1-13)$$

où Z est la quantité mesurée $Z = -RT \log \frac{X}{1-X} \frac{1-N}{N}$ tandis que pour l'équilibre solide-chlorures associés,

la condition d'équilibre correspondant à 1-12 est:

$$Z' = \Delta G_r^{\circ} + W_{G1} X (2-3X) + W_{G2} (1-X) (1-3X) \quad (1-14)$$

avec $Z' = -RT \log \frac{X}{1-X} \frac{(1-N)(1-\beta')}{N(1-\beta)}$

Les paramètres W_G sont fonction de P et de T:

$$W_G = W_E - T W_S + P W_V$$

Adoptant pour W_V les valeurs déterminées par Chatterjee et Froese (1972), $W_V(\text{muscovite}) = -0.4556 \text{ J/bar}$
 $W_V(\text{paragonite}) = 0.6646 \text{ J/bar}$
 nous avons d'abord calculé simultanément ΔG_r° (respectivement $\Delta G_{r^0}^\circ$) et les paramètres de mélange de la solution solide muscovite-paragonite à 1bar pour chacune des trois isothermes. Ces grandeurs sont déterminées par un ajustement par moindres carrés sur les valeurs expérimentales de Z (respectivement Z') pondérées par l'inverse du carré de l'incertitude (σ_i) correspondant à chaque mesure.

Une régression linéaire sur les valeurs de W_G obtenues permet ensuite de calculer W_E et W_S ; un nouvel ajustement sur les points expérimentaux utilisant les valeurs ainsi lissées de W_G conduit alors à la détermination de ΔG_r° (respectivement $\Delta G_{r^0}^\circ$).

Les résultats de ces ajustements sont donnés fig. 1-7 et tableaux 1-6 (équilibre entre mica et solution réelle, fonction Z) et 1-7 (équilibre entre micas et chlorures associés, fonction Z'). Deux ajustements de Z' ont été effectués à partir des deux calculs de distribution des espèces présentés dans la section IC (cf. figures 1-3 et 1-5).

3. Discussion.

* Idéalité du fluide.

Si l'approximation de mélange idéal des pôles potassique et sodique réels de la solution hydrothermale est moins bonne que celle de mélange idéal des espèces associées KCl° et $NaCl^\circ$, les valeurs de Z mesurées ne devraient pas pouvoir

Tableau 1-6. Valeur numérique des paramètres de mélange de la solution solide muscovite-paragonite, et de ΔG_r° ajusté sur les points expérimentaux. Valeurs correspondantes de $\Delta G_{f,KCl}^\circ - \Delta G_{f,NaCl}^\circ$

$$\begin{aligned} W_{h1} &= 6471 & W_{w1} &= 0.3270 \\ W_{h2} &= -1011 & W_{w2} &= -21.6064 \end{aligned}$$

t (°C)	420	420	550	620	620
P (bars)	1000	2000	2000	7000	2000
ΔG_r° (J)	-16221	-16800	-15724	-13409	
σ	162	150	79		
Fonction M	6.7	37.0	42.8		
Deg. de liberté	11	13	35		
$\chi_{0.95}^2$	19.7	22.4	49.8		
$\Delta G_{\text{musc-parag}}^\circ$	-47396	-46559	-48701	-45658	
$\Delta G_{KCl-NaCl}^\circ$	-31175	-29759	-32977	-32249	-37065

Tableau 1-7. Valeurs numériques des paramètres d'excès de la solution solide (K-Na)mica et de ΔG_r° calculé à partir des concentrations des espèces moléculaires NaCl° and KCl° en solution, déterminées selon les méthodes 1 et 2 (voir texte).

Valeurs correspondantes de $\Delta G_f^\circ, \text{KCl}^\circ - \Delta G_f^\circ, \text{NaCl}^\circ$ pour le calcul de distribution des espèces n°1.

Calcul n°1

Calcul n°2

$W_{h1} = 5419$ $W_{w1} = -0.5383$
 $W_{h2} = 335$ $W_{w2} = -19.9636$

$W_{h1} = 5045$ $W_{w1} = -0.4798$
 $W_{h2} = 738$ $W_{w2} = -19.6799$

t (°C)	420	420	550
P (bars)	1000	2000	2000
Calcul n°1			
ΔG_r°	-14922	-15079	-14733
σ	162	150	79
Fonction M	7.3	34.9	42.6
Deg.de liberté	11	13	35
$\chi_{0.95}^2$	19.7	22.4	49.8
Calcul n°2			
ΔG_r°	-11093	-10441	-11337
σ	162	150	79
Fonction M	7.8	38.4	49.6
Deg.de liberté	11	13	35
$\chi_{0.95}^2$	19.7	22.4	49.8
$\Delta G_{\text{musc-para}}^\circ$	-47396	-46559	-48701
$\Delta G_{\text{KCl}^\circ - \text{NaCl}^\circ}^\circ$	-32474	-31480	-33968

être ajustées sur le modèle proposé aussi bien que Z' , dans l'hypothèse où le calcul de distribution des espèces est correct. La qualité des ajustements est traduite par la valeur de la fonction minimisée M :

$$M = \sum_i \frac{\varepsilon_i^2}{\sigma_i^2} \quad (\text{tableau 1-6 et 1-7}), \text{ avec } \varepsilon_i = \frac{\text{résidu relatif à la mesure } i.}{\sigma_i}$$

a. Ajustements de Z :

- la qualité des ajustements est bonne pour les trois isothermes et sur tout le domaine de composition.
- les trois isothermes donnent des valeurs cohérentes de W_G pour le mica, avec des valeurs faibles de W_S .
- les isothermes à 420°C, 1 Kbar et 420°C, 2 Kbar sont pratiquement superposables: comme pour les feldspaths, l'influence de la pression dans ce domaine est négligeable.

b. Ajustements de Z' :

Les paramètres de la solution solide sont très proches de ceux déterminés à partir de Z .

Si l'ajustement n°1 (calcul de distribution des espèces selon la théorie de Debye-Huckel) montre une amélioration à peine sensible par rapport à celui de Z (tableau 1-6), l'ajustement n°2 (modèle Helgeson (1981)) est nettement moins bon ce qui traduit probablement que la distribution des espèces ainsi calculée n'est pas réaliste.

En fait, il est difficile d'améliorer les ajustements de Z par une quelconque enthalpie de mélange des pôles de la solution hydrothermale: les écarts entre valeurs mesurées et valeurs calculées de Z ne sont pas systématiquement positifs sur une partie de l'isotherme et négatifs sur l'autre, comme ce serait

le cas s'il existait un terme $\frac{dG^{\text{excès}}}{dN}$ non négligeable dans l'énergie libre du système (fig. 1-7).

Il semble donc que le mélange des pôles potassique et sodique du fluide soit pratiquement idéal, malgré les variations dans la dissociation de chaque électrolyte qui en résultent; cette conclusion s'appuie sur la condition que le modèle adopté pour la solution solide soit réaliste. Il se pourrait qu'une inadéquation du modèle de solution solide au voisinage des pôles masque un écart à l'idéalité du fluide qui justement serait maximal au voisinage des pôles: mais la très bonne concordance entre points expérimentaux et ajustement de l'isotherme n°3 ne peut pas provenir d'erreurs à la fois sur le solide et sur le fluide qui se compenseraient.

* Valeurs de $\Delta G_{f,KCl}^{\circ} - \Delta G_{f,NaCl}^{\circ}$ et $\Delta G_{f,KCl}^{\circ} - \Delta G_{f,NaCl}^{\circ}$.

Les valeurs de $\Delta G_{f,KCl}^{\circ} - \Delta G_{f,NaCl}^{\circ}$ déduites des ajustements de Z sont indiquées dans le tableau 1-6.

On a également indiqué dans ce tableau les résultats d'une isotherme à 620°C, 7 Kbar réalisée par Flux et Chatterjee (communication pers.). A partir de $\Delta G_{f,KCl}^{\circ} - \Delta G_{f,NaCl}^{\circ}$ (620°, 7 Kbar) on peut calculer une valeur de $\Delta G_{f,KCl}^{\circ} - \Delta G_{f,NaCl}^{\circ}$ (620°C, 2 Kbar), à l'aide des déterminations expérimentales du rapport KCl/KCl+NaCl d'une solution en équilibre avec une perthite à 600°C, 1 à 7 Kbar (Iiyama, 1970, données reproduites fig. 1-1): à 2 comme à 7 Kbar, ce rapport est égal à 0.21. Utilisant pour les feldspaths alcalins la fonction d'excès de mélange décrite précédemment (section II A 1), et les valeurs des énergies libres de formation des tables de Helgeson et al. (1978), les compositions des solides et de la solution à l'équilibre conduisent aux valeurs suivantes de $\Delta G_{f,KCl}^{\circ} - \Delta G_{f,NaCl}^{\circ}$:

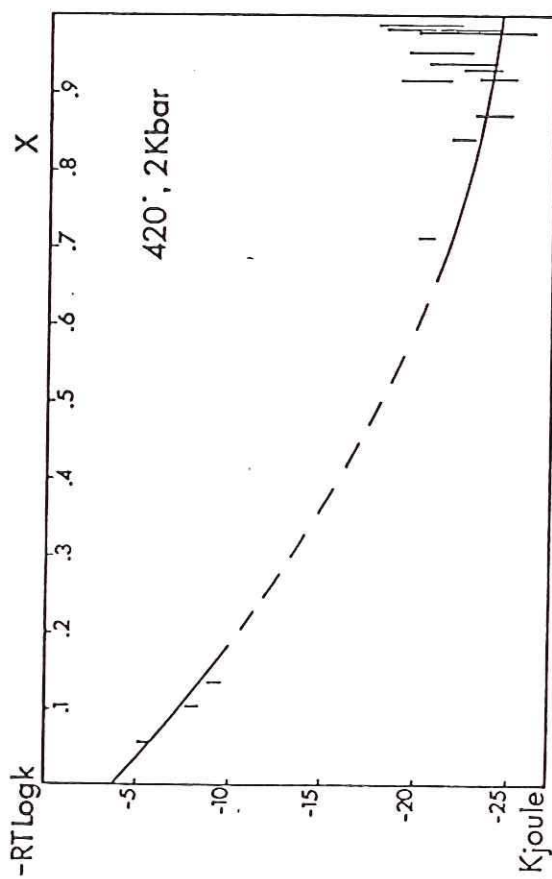
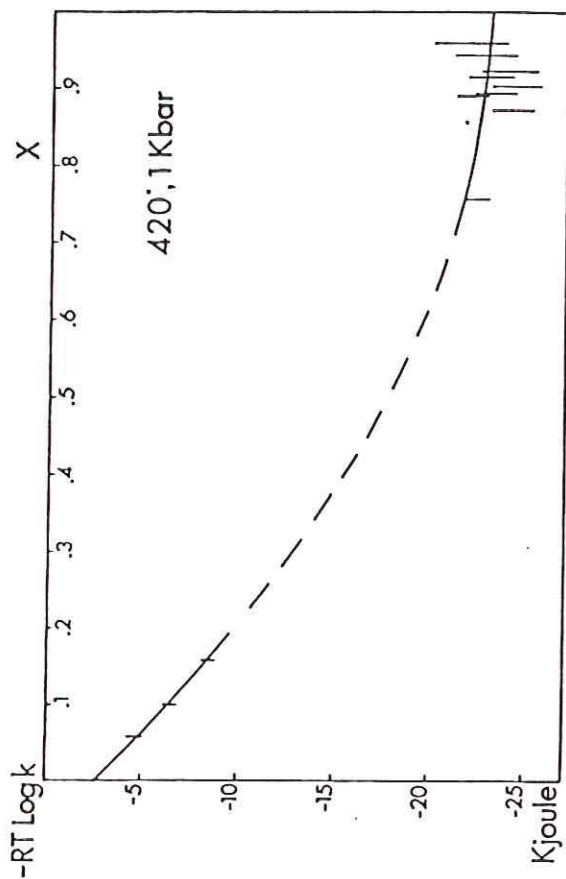
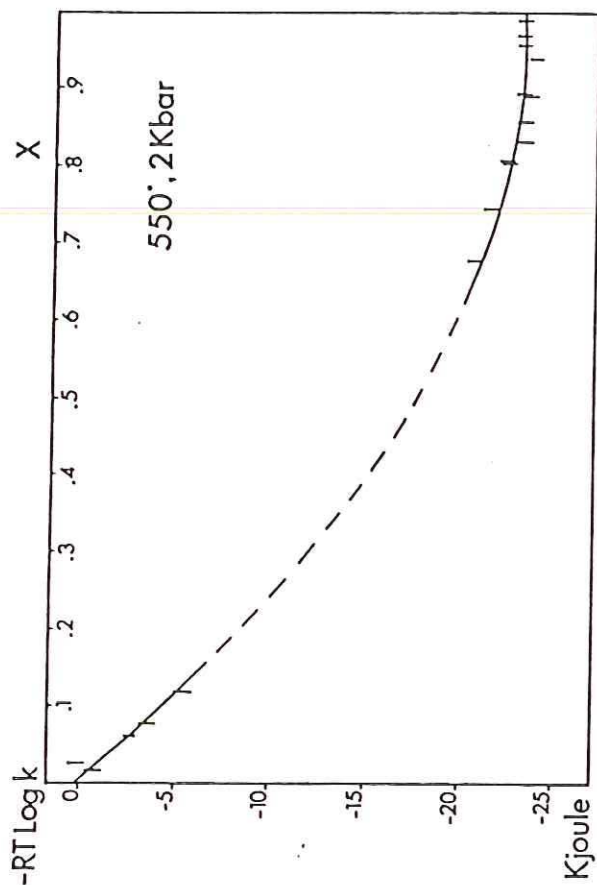


Figure 1-7

- Isothermes d'échange d'ions Na-K entre micas de la série muscovite-paragonite et solution aqueuse de KCl-NaCl: valeurs expérimentales et ajustements de la fonction

$$Z = -RT \ln \left(\frac{X}{1-X} \frac{1-N}{N} \right).$$

X et N désignent respectivement les fractions molaires des pôles potassiques dans la solution solide et la solution hydrothermale.

$$\Delta G_{f,KCl}^{\circ} - \Delta G_{f,NaCl}^{\circ} (600^{\circ}, 7 \text{ Kbar}) = -28941 \text{ J}$$

$$\Delta G_{f,KCl}^{\circ} - \Delta G_{f,NaCl}^{\circ} (600^{\circ}, 2 \text{ Kbar}) = -33756 \text{ J}$$

On admet que la correction de pression ainsi déterminée à 600°C est une approximation correcte de celle à 620°C.

Les 3 valeurs de $\Delta G_{f,KCl}^{\circ} - \Delta G_{f,NaCl}^{\circ}$ à 2 Kbar et 420, 550, 620°C ont été reportées sur la figure 1-6 (n°10): les résultats sont en bon accord avec la détermination proposée précédemment. Cet accord souligne que les données thermochimiques des tables de Helgeson et al. (1978) pour les feldspaths et les micas sont assez cohérentes pour être utilisées dans des calculs d'équilibre entre minéraux et/ou fluide.

Les valeurs de $\Delta G_{f,KCl}^{\circ} - \Delta G_{f,NaCl}^{\circ}$ résultant du calcul n°1 (tableau 1-7) sont entachées d'une incertitude difficile à évaluer due à l'incertitude sur le calcul de la distribution des espèces. Le test que constitue la qualité des ajustements permet cependant de préférer le résultat du calcul n°1 à celui du calcul n°2, et de proposer la valeur suivante de $\Delta G_{f,KCl}^{\circ} - \Delta G_{f,NaCl}^{\circ}$ à 2 Kbar:

$$\Delta G_{f,KCl}^{\circ} - \Delta G_{f,NaCl}^{\circ} \text{ (J)} = -12555 - 26.92 \text{ T (K)}$$

* Paramètres de la solution solide.

Les valeurs suivantes des paramètres de la fonction d'excès de la solution solide muscovite-paragonite à 1 bar ont été obtenues:

$$W_{\text{paragonite}} \text{ (J/mole)} = 6471 - 0.3270 \text{ T (K)}$$

$$W_{\text{muscovite}} \text{ (J/mole)} = -1011 + 21.61 \text{ T (K)}$$

La lacune de miscibilité que l'on peut déduire de ces données est beaucoup plus étroite que le solvus déterminé

par Eugster et al. (1972). En fait elle est certainement plus étroite que le solvus réel, car le point critique se situerait en-dessous de 600°C à 2 Kbar, ce qui est peu probable. Malgré la très bonne précision de l'ajustement du modèle de solution solide sur les points expérimentaux, il n'est pas possible de déterminer la courbe binodale avec précision à partir des isothermes d'échange d'ion.

Ces données permettent de calculer à nouveau la composition du mica en équilibre avec une perthite (à 2 Kbar) en utilisant les données d'échange feldspath-solution de Lagache et Weisbrod (1977) selon la méthode décrite précédemment: la fraction molaire de muscovite dans le mica ainsi déterminée est 0.91 à 400°C, 0.86 à 500°C et 0.82 à 600°C. Ces valeurs sont relatives aux feldspaths de haute température, mais à ces températures elles sont peu différentes de celles relatives aux feldspaths ordonnés.

Conclusion.

Aucune influence importante de l'ionisation des solutions de NaCl et KCl sur les propriétés de mélange de ces solutions n'a pu être décelée. Nous continuerons donc à confondre pour les chlorures en solution molalité avec activité.

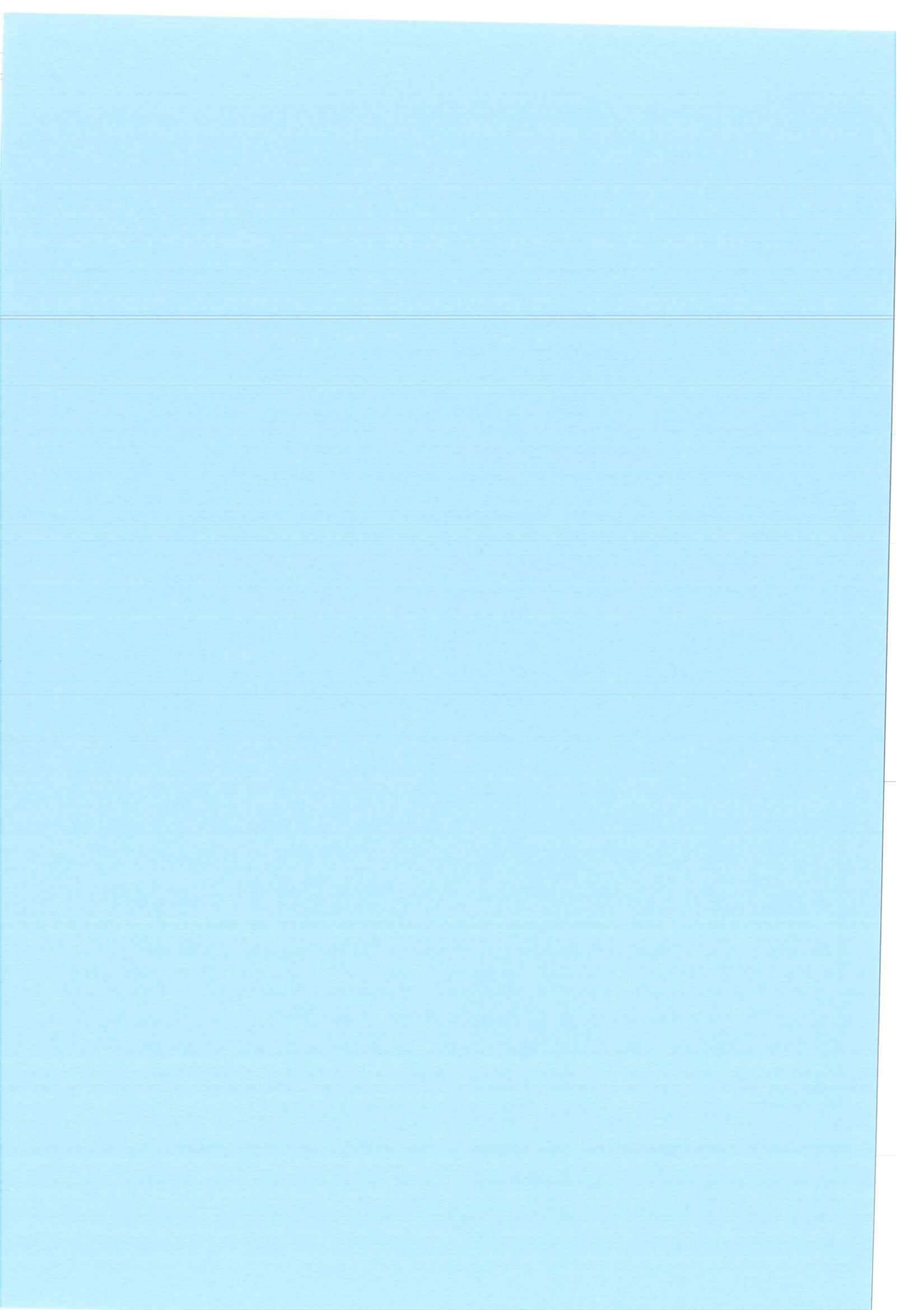
Cependant cette ionisation n'est pas négligeable dans les conditions physiques les plus couramment rencontrées dans le métamorphisme et l'hydrothermalisme, et lorsqu'un calcul de concentration des ions ou des molécules est nécessaire, il semble peu réaliste de considérer la force ionique de la solution comme proche de 0 (coefficients d'activité ionique égal à 1). Par contre l'utilisation des coefficients d'activité ioniques de Debye-Huckel conduit à des résultats plausibles même en dehors du domaine d'application de ces coefficients d'activité, tandis que le mode de calcul des

coefficients d'activité proposé par Helgeson (1980) a conduit à des résultats peu vraisemblables.

Les données thermochimiques sur les solides tabulées par Helgeson et al. (1978) sont suffisamment cohérentes en ce qui concerne feldspaths et micas pour être utilisées dans les calculs de composition des fluides à l'équilibre avec ces minéraux. En revanche, nous éviterons d'utiliser simultanément des données provenant d'autres tables (en particulier données sur les feldspaths de Robie et al., 1978).

DEUXIEME PARTIE

Nature et propriétés des espèces en solution
dans le système $(\text{Na},\text{K})_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$.



Introduction

Les informations que nous avons sur les solutions contenant silice, alumine et alcalins nous sont fournies par des mesures de solubilité de minéraux: quartz, corindon, feldspath, leucite (tableaux 2-1, 2-4 et 2-18). Dans l'eau la silice forme un composé aqueux et il en est probablement de même pour l'alumine.

Du fait que quartz et corindon voient leur solubilité augmenter lorsqu'un alcali est ajouté à la solution, Anderson et Burnham (1967) ont conclu qu'à côté de ces composés aqueux de la silice et de l'alumine existent des complexes silico-alcalins et alumino-alcalins.

En présence de feldspaths alcalins, les mêmes auteurs (1983) proposent l'existence de complexes de stoechiométrie analogue à celle du feldspath. En effet, dans une solution aqueuse en équilibre avec l'albite (Davis, 1972) la concentration en Al est bien supérieure à la solubilité du corindon, et il en est de même pour la sanidine (Morey et al., 1951, Spengler, 1965) et la leucite (Spengler, 1965, Adcock et MacKenzie, 1981).

-Al pourrait être sous la forme du complexe alumino-alcalin dont il vient d'être question; en effet le rapport molaire Al/alcalin dans ces solutions est le même (0.8-0.9) que dans les essais de solubilité du corindon dans les solutions de KOH et de NaOH.

-Mais à haute pression la concentration en Si de solutions en équilibre avec un feldspath dépasse la solubilité du quartz (Davis, 1972, Spengler, 1965); si on attribue une partie de la silice en solution à un complexe Si-(Na,K), le rapport molaire Al/alcalin devrait être considérablement inférieur à celui du complexe alumino-alcalin.

- Ces observations ont amené Anderson et Burnham (1983) à supposer que Si et Al en solution aqueuse en équilibre avec un feldspath sont au moins pro parte sous la forme d'une autre espèce. Cette espèce pourrait avoir une stoechiométrie analogue à celle du feldspath, le rapport $\text{Si}/(\text{Na},\text{K})$ du soluté étant toujours exactement égal à 3.

Quel est le rôle joué par le complexe $\text{Al}-(\text{Na},\text{K})$, celui joué par le complexe $\text{Si}-(\text{Na},\text{K})$, et par le complexe de composition feldspathique? C'est à ces questions que nous allons tenter de répondre, en comparant les mesures des concentrations en Al et Si d'une solution donnée avec les concentrations calculées en complexe $\text{Al}-(\text{Na},\text{K})$ + composé aqueux de l'alumine et complexe $\text{Si}-(\text{Na},\text{K})$ + composé aqueux de la silice.

Le calcul des concentrations demande:

- de connaître les solubilités dans l'eau du quartz et du corindon.

- d'écrire les réactions de formation des complexes $\text{Al}-(\text{Na},\text{K})$ et $\text{Si}-(\text{Na},\text{K})$ et de calculer leurs constantes d'équilibre avec un maximum de précision.

Pour y parvenir nous utiliserons des mesures - anciennes et nouvelles - de solubilité du quartz et du corindon dans des solutions $(\text{K},\text{Na})\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$. L'interprétation de ces mesures s'appuiera sur l'écriture de réactions entre les solides et les espèces aqueuses, ce qui soulève deux problèmes: (1) quelle est la stoechiométrie des espèces aqueuses et (2) en admettant le premier point résolu, comment déterminer les constantes des équilibres c'est-à-dire comment évaluer le coefficient d'activité des espèces aqueuses relatif au standard conventionnel.

Le point (2) apparaît déjà comme mineur par rapport à (1); d'après les informations rappelées dans la première partie, les espèces moléculaires peuvent être considérées comme ayant un coefficient d'activité égal à 1 en solution

diluée; il n'en va pas de même pour les ions et avant de remplacer l'activité d'un électrolyte par sa concentration, il faut s'assurer que la force ionique de la solution est négligeable; pour tous les électrolytes dont la dissociation a été mesurée à haute température et pression modérée, la constante d'ionisation est petite de sorte que:

-soit l'électrolyte est présent en grande quantité dans ce cas il est très peu dissocié et concentration = activité est une première approximation acceptable si on ne sait pas évaluer la dissociation.

-soit il est très peu abondant: par exemple comme KOH dans les solutions naturelles; si cet électrolyte est seul, la force ionique la solution est faible et bien que l'électrolyte soit largement ionisé, le coefficient d'activité est peu différent de 1; si la solution contient d'autres électrolytes plus abondants, comme par exemple KCl, KOH est encore peu dissocié et on confondra encore activité et concentration.

- un réel problème se pose dans les cas intermédiaires où un électrolyte est partiellement dissocié dans une solution de force ionique non négligeable. En l'absence de modèle il faudra encore confondre activité et concentration; ce cas reste limité aux électrolytes très dilués dans les conditions de pression et température considérées de sorte que cette approximation ne constitue pas une source d'erreur d'une grande importance pratique.

D'une manière générale, on confondra activité et concentration (sauf lorsqu'on saura évaluer les coefficients d'activité) pour déterminer les espèces responsables du transport de K, Na, Al et Si en solution.

I La silice en solution

I-A Système $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

Solubilité du quartz dans l'eau pure : depuis les travaux de Kennedy (1950) le système $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a fait l'objet d'un nombre considérable de mesures de solubilité en fonction de la température, de la pression et de l'activité de l'eau; numériquement la solubilité du quartz dans l'eau de 400 à 800°, quelques Kbars est parfaitement connue: l'ensemble des données est résumé par la formule empirique proposée par Fournier et Potter (1982):

$$\log m = A + B \log V + C (\log V)^2 \quad \text{avec } V = \text{volume molaire de H}_2\text{O}.$$

$$A = -4.66206 + 0.0034063 T + 2179.7/T - 1129200/T^2 + 13543 \cdot 10^4/T^3$$

$$B = -0.0014180 T - 806.97/T$$

$$C = 3.9465 \cdot 10^{-4} T$$

Cette solubilité décroît lorsque l'activité de l'eau diminue, indice du caractère hydraté de l'espèce en solution; de nombreux auteurs ont tenté de préciser le nombre de molécules H_2O par rapport au nombre de SiO_2 dans le composé $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, en mesurant la solubilité du quartz dans des fluides où l'activité de l'eau varie, par exemple $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ (Fournier, 1983) et $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ (Shettel, 1974). Au-dessus de 300°C, les résultats sont compatibles avec une stoechiométrie $\text{SiO}_2\text{-2H}_2\text{O}$, les nombres d'hydratation mesurés s'écartant peu de 2. On note conventionnellement ce composé Si(OH)_4 et on l'imagine comme un tétraèdre par analogie avec les silicates solides; en-dessous de 300°, certains auteurs ont suggéré que les variations observées dans le nombre de H_2O mesuré pouvait s'expliquer par la présence de polymères (Weill et Bottinga, 1970), un dimère pouvant alors avoir la stoechiométrie suivante: $\text{Si}_2\text{O(OH)}_6$ (Fournier et Marshall, 1983). Au-dessus de 300°C, l'existence de polymères a aussi été considérée comme peu probable par Crerar et al. (1971).

Nous continuerons à désigner le composé $\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ par la formule conventionnelle $\text{Si}(\text{OH})_4$.

I-B Système $\text{SiO}_2-(\text{Na},\text{K})_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$

I-B-1 Travaux antérieurs: mesures et interprétations.

Un certain nombre de travaux expérimentaux montrent que la solubilité du quartz est considérablement augmentée par l'addition de sels alcalins et notamment des hydroxydes à l'eau.

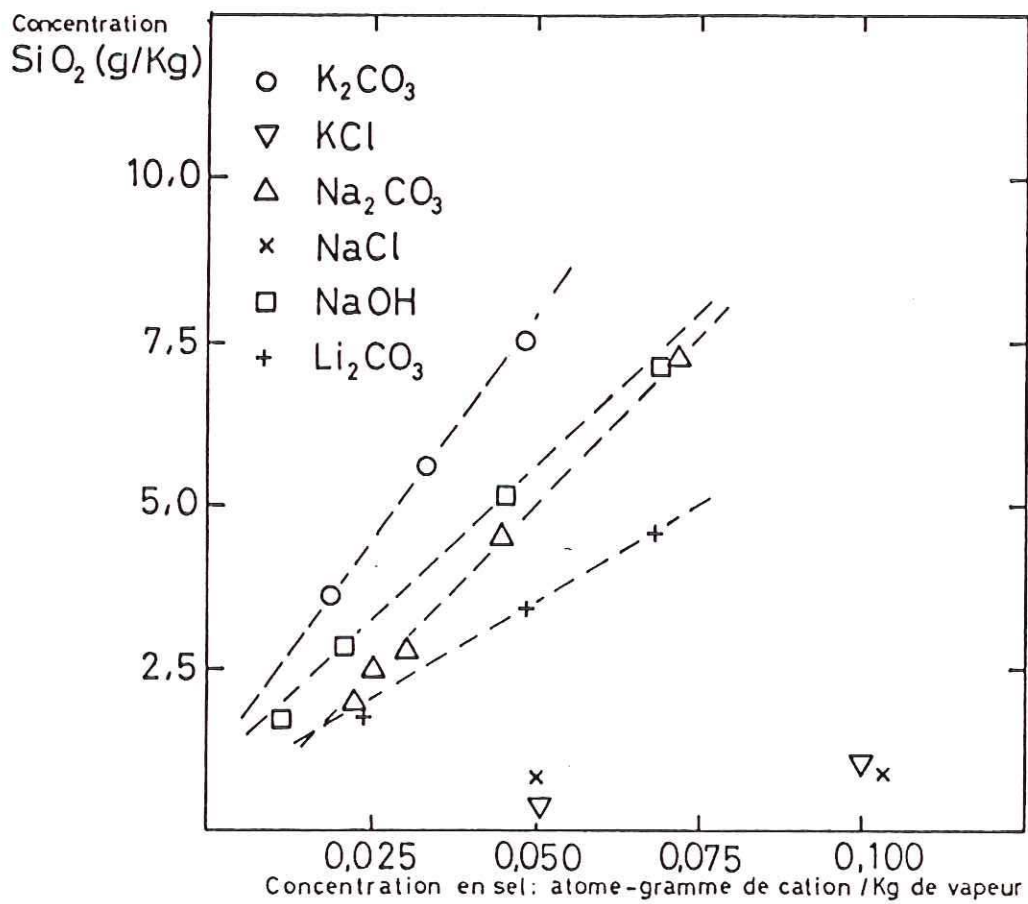
-données de Wyart et Sabatier (1956) sur la solubilité du quartz dans des solutions 0.01 à 0.1 N de divers sels, parmi lesquels NaOH, les carbonates alcalins (K, Na, Li), et NaCl et KCl, à 500°C et 500 bars (fig 2-1).

L'augmentation de la quantité de quartz dissous est proportionnelle à la concentration du sel, sauf pour les chlorures qui ne modifient pas sensiblement la solubilité. L'interprétation proposée alors était que les molécules $\text{Si}(\text{OH})_4$ donnaient en milieu alcalin des ions du type $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ et $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{--}$. Les difficultés soulevées par ce type d'interprétation sont développées ci-dessous.

-données de Laudise et Ballmann (1961) Ce sont des mesures de la solubilité du quartz dans des solutions de NaOH 0.5 N à 320, 360, 380°C et des pressions variant de 1 à 3 Kbars (tableau 2-1)

-données de Anderson et Burnham (1967): mesures de solubilité du quartz naturel dans des solutions de KOH 0.01 et 0.0671 M, et NaOH 0.113 M, ainsi que dans des solutions de chlorures KCl, NaCl, HCl, à 500, 600, 700 et 800°C, 3 et 4 Kbars. Je reproduis ici l'interprétation proposée par les auteurs à leurs résultats.

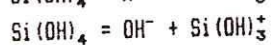
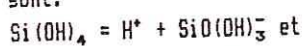
Figure 2-1 - Solubilité du quartz dans des solutions de sels alcalins. D'après Wyart et Sabatier, 1956.



* Les mesures de solubilité sont considérées comme le résultat de 4 facteurs:

1. L'addition d'un soluté diminue l'activité de l'eau donc diminue l'activité de tout autre soluté comportant H₂O dans sa stoechiométrie. La silice (et l'alumine) formant des composés avec l'eau, l'addition de solutés tendra à diminuer la solubilité du quartz (et du corindon), en fonction de la concentration du soluté et du nombre de molécules H₂O dans le composé.

2. Si un soluté hydraté est notablement ionisé, le pH aura un effet marqué sur sa concentration. Par exemple pour l'espèce Si(OH)₄, deux réactions d'ionisation possibles sont:



et si pour l'une de ces réactions la constante d'équilibre est assez grande pour que SiO(OH)₃⁻ ou Si(OH)₃⁺ soit l'espèce prédominante, il est évident que le pH de la solution aura un effet considérable sur la quantité de SiO₂ dissous. Dans une solution saturée, Si(OH)₃⁺ sera proportionnel, et SiO(OH)₃⁻ inversement proportionnel, à H⁺.

3. Un autre soluté peut s'associer à SiO₂ pour former un ou plusieurs nouveaux complexes susceptibles d'augmenter notablement la solubilité du quartz.

4. D'une manière générale, l'addition d'un soluté va changer les coefficients d'activité de toutes les autres espèces en solution. Cet effet a été ignoré (sauf 1 exception) pour deux raisons: les coefficients d'activité dépendent de la force ionique de la solution, et du fait que les constantes d'ionisation des solutés utilisés sont faibles dans ce domaine P,T, les changements de force ionique correspondants sont petits. De plus, pour les espèces neutres les effets des coefficients d'activité sont limités, or pour les raisons développées ci-dessous le composé SiO₂-H₂O est considéré comme neutre.

Théoriquement ces quatre facteurs jouent dans tous les cas envisagés. Nos données ne permettent pas de déterminer exactement les relations entre espèces si deux (ou plus) de ces facteurs ont un effet important sur la solubilité, mais si l'un des facteurs prédomine il devrait être possible de l'identifier à partir de son amplitude et ses variations, et ainsi obtenir quelques informations sur la nature de ces solutions."... "Les conclusions qui suivent ne sont pas démontrées; nous les considérons seulement comme les interprétations les plus raisonnables de nos données."

Ces conclusions proposées par Anderson et Burnham (1967) sont résumées ci-dessous par de larges citations:

Tableau 2-1
Solubilité du quartz dans (K,Na)OH-H₂O

T °C	P (Kbar)	Solubilité dans H ₂ O (mole/Kg H ₂ O)	m(K,Na)OH au départ (mole/Kg H ₂ O)	Solub dans la solution (mole/Kg H ₂ O)	$\frac{\Delta mSi}{m(K,Na)}$	Source
320	0.99	0.01	Na 0.51	0.45	0.84± ?	(1)
"	1.73	0.0208	" 0.51	0.47	0.88± ?	"
"	2.16	0.0218	" 0.51	0.48	0.90± ?	"
400	2.10	0.0412	" 0.51	0.511	0.92± ?	(2)
"	3.00	0.0468	" 0.51	0.586	1.06± ?	"
500	0.50	0.0115	" 0.011	0.027	1.41± ?	(3)
"	"	"	" 0.021	0.045	1.60± ?	"
"	"	"	" 0.045	0.085	1.63± ?	"
"	"	"	" 0.070	0.118	1.52± ?	"
500	4.00	0.110	K 0.0671	0.173	0.94±0.24	(4)
600	3.00	0.163	K 0.0671	0.223	0.90±0.26	"
"	"	"	Na 0.113	0.283	1.06±0.15	"
700	4.00	0.326	K 0.0671	0.381	0.84±0.27	"
"	"	"	Na 0.113	0.453	1.12±0.15	"
600	1.94	0.118	K 0.0658	0.179	0.93	(5)
"	2.00	0.1207	K 0.1781	0.3299	1.17	"
"	"	"	K 0.3190	0.5811	1.44	"
"	"	"	K 0.3840	0.6484	1.37	"
"	"	"	K 0.4504	0.74-0.78	1.38-1.48	*
"	"	"	K 0.4533	0.73-0.83	1.35-1.60	*
"	2.07	0.1241	K 0.4895	0.9205	1.63	"
"	2.00	0.1207	K 0.5711	0.85-0.98	1.27-1.50	*
"	"	"	K 0.5982	0.87-1.12	1.26-1.67	*
"	"	"	K 0.5982	1.16-1.26	1.73-1.90	**
"	"	"	K 0.6512	1.3682	1.92	"
"	"	"	K 0.6550	1.0672	1.45	"
"	"	"	K 0.6798	1.15-1.30	1.50-1.74	*
"	2.07	0.1241	K 0.8271	1.583	1.76	"
"	2.14	0.1275	K 1.0109	1.486	1.34	"
700	2.00	0.1596	K 0.0620	0.2441	1.36	"
"	2.07	0.1663	K 0.1065	0.3074	1.33	"
"	2.00	0.1596	K 0.1493	0.3472	1.26	"
"	"	"	K 0.4504	0.94-1.04	1.73-1.96	"
"	"	"	K 0.4533	1.00-1.09	1.84-2.05	"
"	"	"	K 0.5711	1.07-1.27	1.60-1.94	"
"	"	"	K 0.5982	1.46-1.54	2.17-2.31	"
"	"	"	K 0.6798	1.81-1.87	2.43-2.52	"

(1) Laudise et Ballman, 1957

(2) Idem, extrapolation à partir des données à 360 et 380°

(3) Wyart et Sabatier, 1956

(4) Anderson et Burnham, 1967

(5) Le présent travail:

* intervalle minimum-maximum obtenu par la deuxième méthode (cf. I-B-2-a).

** test de cristallisation de quartz à partir d'une solution sursaturée.

* La solubilité du quartz est accrue par la présence de NaOH et KOH (tableau 2-1) (comme dans les mesures de Wyart et al. et Laudise et al.): l'augmentation observée peut difficilement être attribuée à une hydrolyse du composé $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ pour deux raisons:

- cela impliquerait que ce composé soit très ionisé dans le système quartz- H_2O :

"On admet que les concentrations sont assez petites pour que les facteurs 1 et 4 soit insignifiants. Le facteur 3 peut être envisagé comme suit: l'hypothèse selon laquelle la silice dissoute serait principalement sous forme $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ ou toute autre espèce ionique peut être éliminée car des calculs semblables à ceux qui suivent aboutissent à des concentrations négatives pour certaines espèces. Une autre possibilité est que la constante d'équilibre de l'équation 1 soit beaucoup plus grande qu'à 25°, 1 bar, et qu'ainsi la solubilité observée soit due à la fois à une espèce neutre et à une espèce ionique (par exemple, $\text{Si}(\text{OH})_4$ et $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$). Dans ce cas on peut calculer la constante de l'équilibre 1 à 600° et 3 Kbar à partir des équations suivantes:

$$\frac{(K^+)(\text{OH}^-)}{(\text{KOH})} = 10^{-1.75}$$

$$mK^+ + m\text{KOH} = 0.0671$$

$$m\text{H}^+ + mK^+ = m\text{OH}^- + m\text{SiO}(\text{OH})_3^-$$

$$\log (H^+)(\text{OH}^-) = -9.0$$

où les parenthèses représentent les activités, et m les concentrations. $m\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ a été choisi comme l'augmentation de solubilité observée (ici 0.060 m) par rapport à l'eau pure ($\text{Si}(\text{OH})_4$) dans les mêmes conditions P, T. Négligeant les coefficients d'activité, le système a été résolu en $m\text{H}^+$ ce qui nous a permis d'évaluer:

$$\frac{(H^+)(\text{SiO}(\text{OH})_3^-)}{(\text{Si}(\text{OH})_4)} = K$$

La valeur de $\log K$ trouvée à 600°, 3 Kbar et 700°, 4 Kbar est de l'ordre de -6.6, à comparer avec la valeur -9.5 à 25°, 1 bar (Lagerstrom, 1959). L'incertitude sur K ainsi calculé est considérable du fait des incertitudes sur les constantes de dissociation utilisées, cependant le résultat qui compte est que K doit être beaucoup plus grand dans les conditions expérimentales qu'à 25°, 1 bar pour que cette interprétation soit correcte. Bien que rien ne permette d'éliminer à coup sûr l'éventualité d'une telle augmentation de K , elle est cependant improbable, car d'une part les constantes de dissociation de tous les solutés aqueux mesurées jusqu'à présent sont bien plus faibles dans les conditions supercritiques que dans les conditions

standard, d'autre part la conductivité d'une solution saturée de SiO_2 à 600°C , 1500 bars n'est pas sensiblement supérieure à celle de l'eau pure (Franck, 1961 et communication personnelle de H.L.Barnes)."

L'absence d'ions dans les solutions concentrées et diluées de SiO_2 a aussi été soulignée par Barnes (1979) et Walther et al. (1977).

- de plus, si une espèce ionisée était présente en quantité non négligeable dans la solution en équilibre avec le quartz, la solubilité serait modifiée par des variations de pH apportées par l'addition de HCl, ce qui n'est pas le cas pour les mesures en solution 0.121m:

"Dans les solutions de HCl à 600° et 3 Kbar, la solubilité du quartz reste inchangée aux faibles

"eau pure" pour une solution 6.945 M. Il est difficile de calculer comme il a été fait ci-dessus les changements de solubilité dus aux variations du pH dans les solutions de HCl à cause de l'existence mal connue de composés Au-Cl. Cependant l'augmentation de (H^+) dans la solution de HCl 0.121 m n'implique aucun changement appréciable de solubilité, ce qui constitue une preuve de plus de la neutralité de l'espèce dominante."

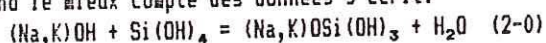
* Les auteurs ont conclu que l'augmentation de la solubilité du quartz par addition d'hydroxydes alcalins était très probablement due à un complexe silico-alcalin électriquement neutre. Ce complexe n'apparaît pas quand les alcalins sont mis sous forme de chlorures $(\text{Na}, \text{K})\text{Cl}$ dont les effets sont de diminuer légèrement la solubilité aux fortes concentrations par réduction de l'activité de l'eau; la quantité d'hydroxyde provenant de l'hydrolyse des chlorures alcalins reste assez faible pour ne pas constituer une quantité appréciable de complexe; cependant il semble qu'à 600° et 3 Kbar une complexation vienne compenser exactement la diminution de solubilité due à la diminution d'activité de H_2O . En tous cas l'effet des chlorures sur la solubilité du quartz reste faible même à des salinités élevées.

* Stoechiométrie du complexe $\text{Si}-(\text{K}, \text{Na})$

Les mesures de Anderson et Burnham prises isolément sont cohérentes avec un complexe de stoechiométrie KSi ou NaSi avec un rapport Si/alcalin de 1:

"Pour chacune des quatre conditions P,T envisagées, l'augmentation de la concentration en silice est égale à la concentration en hydroxyde (exprimées en moles /kg H₂O) aux incertitudes expérimentales près. La concentration en composé silice-eau n'est pratiquement pas modifiée par les faibles quantités d'hydroxyde ajoutées, il est donc raisonnable de supposer que l'augmentation de solubilité est due à la formation d'un complexe (Na₂O,K₂O)-SiO₂-H₂O dans lequel le rapport K/Si ou Na/Si est proche de 1.0. Les mesures de ce rapport qui diffèrent de 1.0 peuvent être attribuées aux incertitudes expérimentales, étant donné que le plus grand des écarts peut être attribué à une erreur absolue combinée sur les mesures de solubilité dans H₂O et dans la solution d'hydroxyde de 0.013 m, l'incertitude absolue sur chaque mesure étant estimée à 0.008 m.

Si le composé SiO₂-H₂O est Si(OH)₄, la réaction qui rend le mieux compte des données s'écrit:



la réaction étant pratiquement complète vers la droite.

D'autres rapports alcalin/Si dans le complexe sont envisageables; ils sont moins vraisemblables que l'interprétation qui vient d'être proposée parce que les augmentations de solubilité devraient varier en fonction de P et T (variations de la constante d'équilibre); il est probable que la constante de l'équation proposée varie effectivement mais que sa valeur est assez grande pour que les effets sur l'augmentation de solubilité soient indécélables."

Les données de Wyart et Sabatier et celles de Laudise et Ballman ont été réinterprétées selon la proposition de Anderson et Burnham; à cet effet les mesures de solubilité et les rapports entre augmentation de mSi (par rapport à H₂O pur) et m(Na,K)OH ont été reportés sur le même tableau 2-1: à 500° et 500 bars (Wyart et al.) ce rapport est nettement supérieur à 1, en moyenne il est de 1.54 et les mesures sont peu dispersées autour de cette valeur. Le complexe de rapport Si/(K,Na) = 1, ne peut évidemment pas rendre compte de ces résultats. J'ai donc entrepris d'obtenir de nouvelles mesures de solubilité du quartz dans ces solutions de KOH pour des concentrations, pressions ou

températures différents, afin de préciser la stoechiométrie du ou des complexes.

I-B-2. Nouvelles données expérimentales: Solubilité dans des solutions de 0.1 m à 1 m, à 500, 600, 700°C et 2 Kbar.

a. mode opératoire: deux techniques ont été utilisées.

Première méthode: détermination par pesée.

On mesure la diminution de masse d'un ou de plusieurs cristaux de quartz naturel après un séjour au contact de la solution. Cette technique a été décrite par Anderson et Burnham (1967) par exemple. Le minéral est scellé dans une capsule en or percée de manière à permettre un contact entre la solution et le minéral; après séchage cette capsule est pesée, puis introduite dans un tube en or contenant 2 à 3 ml de la solution, que l'on scelle à son tour. La solution d'hydroxyde alcalin est préparée par dilution à partir de solution du commerce. Elle est conservée dans un flacon dont l'atmosphère gazeuse est dépourvue de CO₂ grâce à un tube contenant de l'ascarite. Cette solution titrée avec HCl après 6 mois de stockage avait conservé son titre initial.

L'essai est effectué dans un autoclave à chauffage interne en position verticale (pour minimiser les gradients de température dans le volume intérieur du four). Selon les auteurs des travaux antérieurs (Wyart et Sabatier, 1956), l'équilibre est atteint en quelques heures: la durée des essais a toujours été supérieure à 20 heures. La pression est mesurée par une cellule manganine calibrée à l'aide d'un manomètre Heise; la température est repérée par 3 thermocouples gainés chromel-alumel, écartés de 25mm. Les fours utilisés comportent 2 enroulements dans lesquels la puissance dissipée est

réglée de manière à assurer sur les 3 thermocouples une température identique à 2 ou 3° près bien souvent, 15° au maximum. Bien que chaque mesure de température soit connue avec une précision de 5 à 10°, et que généralement les fluctuations au cours de l'essai ne dépassent pas 5° , il semble que des gradients de température existent dans un plan horizontal donné, qui peuvent facilement atteindre 10 à 15°, ceci rendant illusoire l'ajustement de température à 2° près entre les 3 couples. Il est probable que les variations locales de température dans le tube en or atteignent fréquemment 20° et sont d'autant plus grandes que le tube est plus volumineux. Après l'arrêt de chauffage, une température inférieure à 80°C est atteinte en 8 à 10 minutes. Le tube est ouvert après un passage dans une cuve à ultrasons destiné à détacher les éventuels produits de trempe qui pourraient adhérer aux parois du tube ou de la capsule. La capsule elle-même est pesée avec son contenu liquide, puis rincée à l'acide chlorhydrique puis à l'eau pour éliminer l'hydroxyde alcalin, enfin séchée et pesée. La différence entre les pesées initiale et finale de la capsule correspond à la quantité de quartz passée en solution dans le fluide extérieur à la capsule; la quantité de fluide extérieur à la capsule est obtenue par différence entre la quantité de solution initialement mise dans le tube et la quantité de fluide intérieur à la capsule; cette dernière est bien entendu la différence entre la masse de la capsule mouillée et celle de la capsule séchée.

La solubilité du quartz dans l'eau dépendant beaucoup de la température, cette technique expérimentale s'est avérée responsable d'une mauvaise reproductibilité et d'une très grande incertitude sur les résultats. Après essai il n'est pas rare de constater un complet changement de forme du cristal de quartz, qui parfois "tapisse" les parois du tube, rendant la récupération très hasardeuse. Etant donnée la bonne reproductibilité des mesures de

solubilité du quartz dans l'eau pure par cette technique, on est amené à supposer que la présence d'hydroxyde alcalin facilitant la solubilisation et la recristallisation (Laudise et Ballmann, 1958), aux gradients de température s'ajoute probablement un manque d'homogénéité en composition de la solution dont le résultat peut être une sursaturation. Il était donc souhaitable d'une part d'opérer en petit volume et d'autre part de situer le degré de sursaturation possible en provoquant la cristallisation de quartz par des solutions sursaturées. A cet effet on a développé la méthode suivante.

Deuxième méthode: approche de l'équilibre par approximation successives.

Pour une concentration donnée de la solution on fait une série de tubes contenant un aliquot (200 mg) de solution et des quantités de quartz en fine poudre étagées autour de la valeur probable de la solubilité du quartz. Ces tubes sont placés dans un autoclave à joint froid conventionnel. A la fin de l'essai le fluide est évacué du tube par une brutale chute de pression. Après refroidissement le contenu de chaque tube est examiné au microscope et en diffraction X (chambre de Guignier) pour déceler la présence de quartz résiduel.

Cette méthode permet de situer non seulement la concentration en SiO_2 d'une solution en équilibre avec du quartz, mais aussi la concentration à laquelle en l'absence de cristaux cette solution cristallise du quartz, i.e d'évaluer la sursaturation possible. En effet la solubilité est nettement plus élevée à 700° qu'à 600°: pour un rapport quartz/solution bien choisi, la totalité du quartz est mise en solution à 700° puis la température est progressivement abaissée jusqu'à 600°.

b. Résultats

Les valeurs de m_{Si} en fonction de m_{KOH} sont indiquées par le tableau 2-1, ainsi que les rapports $\Delta m_{Si}/m_K$, où $\Delta m_{Si} = m_{Si} - m_{Si(OH)_4}$. Pour les mesures effectuées par la méthode 2, la figure 2-2 indique la présence ou l'absence de quartz résiduel pour chaque essai caractérisé par le rapport $\Delta m_{Si}/m_K$, en fonction de m_K : à 600° l'incertitude est de l'ordre de 13% compte tenu de la "sursaturation". Pour les solutions moins concentrées que 0.4 m KOH, tous les essais ont montré du quartz résiduel même pour des rapport Si/K très bas, par exemple 0.88 pour une solution de KOH 0.3302m à 600°; il est difficile de préciser si pour une raison inconnue, à ces relativement basses alcalinités, quelques grains de quartz subsistent en présence d'une solution franchement sous-saturée ou si la solubilité décroît brutalement en-dessous de 0.4 m KOH. Les essais - souvent non reproductibles- de la méthode 1 semblent en faveur de la première hypothèse car le rapport Si/K mesuré n'a jamais été inférieur à 0.9 pour les solutions 0.3 à 0.4m KOH et les essais à 0.45m montrent un rapport $\Delta m_{Si}/m_K$ largement supérieur à 1.

Pour toutes les mesures disponibles, le rapport $\Delta m_{Si}/m(Na,K)$ en fonction de $m(Na,K)$ a été indiqué sur la figure 2-3.

D'une part, les valeurs de $\Delta m_{Si}/m(Na,K)$ supérieures à 1 sont incompatibles avec la réaction de complexation (2-0):



De plus, il semble qu'à 700°, 2 Kbar, le rapport Si/K augmente avec m_K ; à 600° on soupçonne le même effet, qui reste à la limite du champ d'incertitude. Si cette augmentation est réelle, elle est aussi incompatible

Figure 2-2 - Rapport $\frac{m_{\text{Si}}^{\text{initial}} - m_{\text{Si(OH)}_4}^{-70-}}{m_{\text{K}}}$ des essais de solubilité du quartz dans $\text{H}_2\text{O-KOH}$.

- : quartz résiduel après essai (solution saturée)
- : pas de quartz après essai (solution sous-saturée)
- ▼ : quartz cristallisé à partir d'une solution sursaturée.

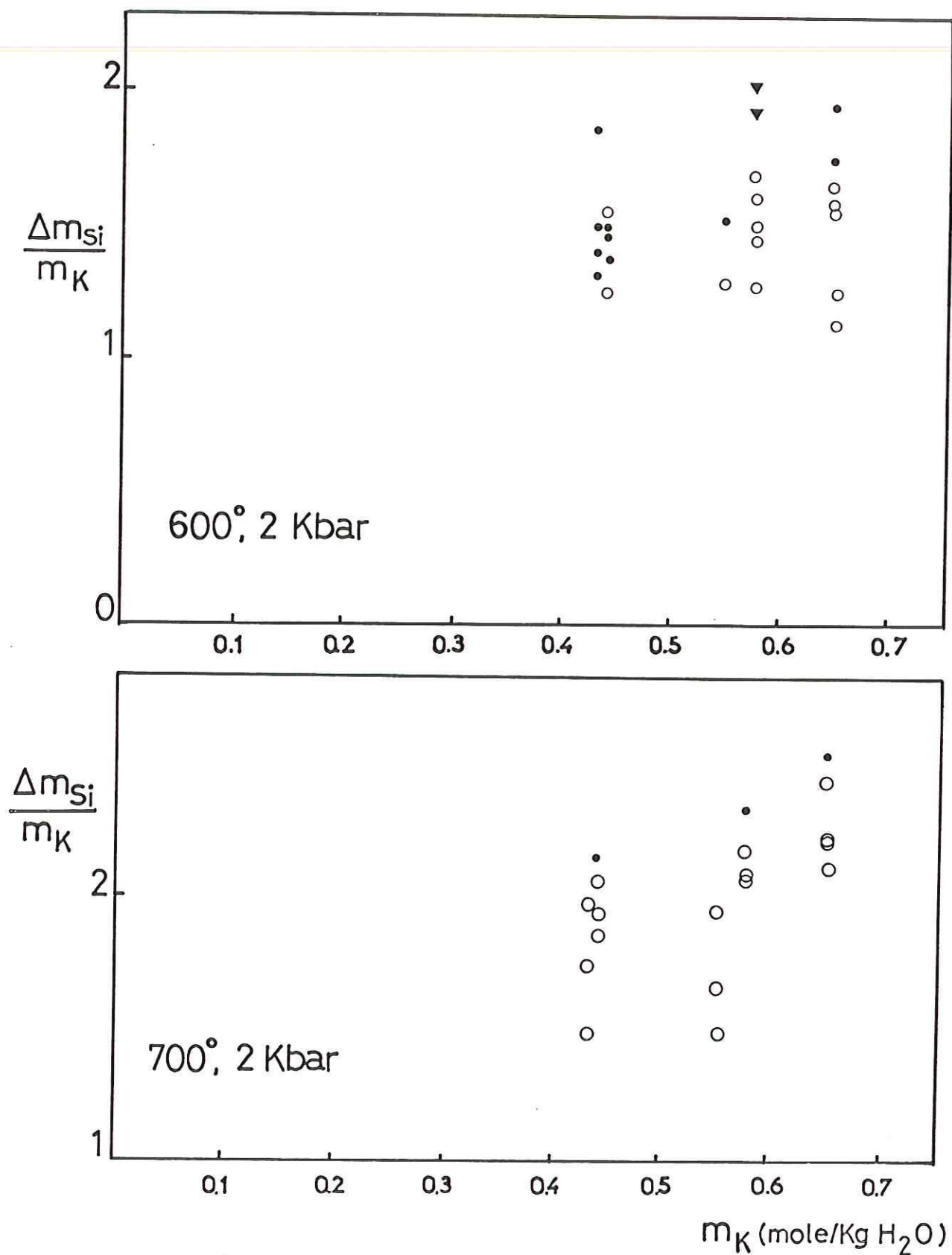
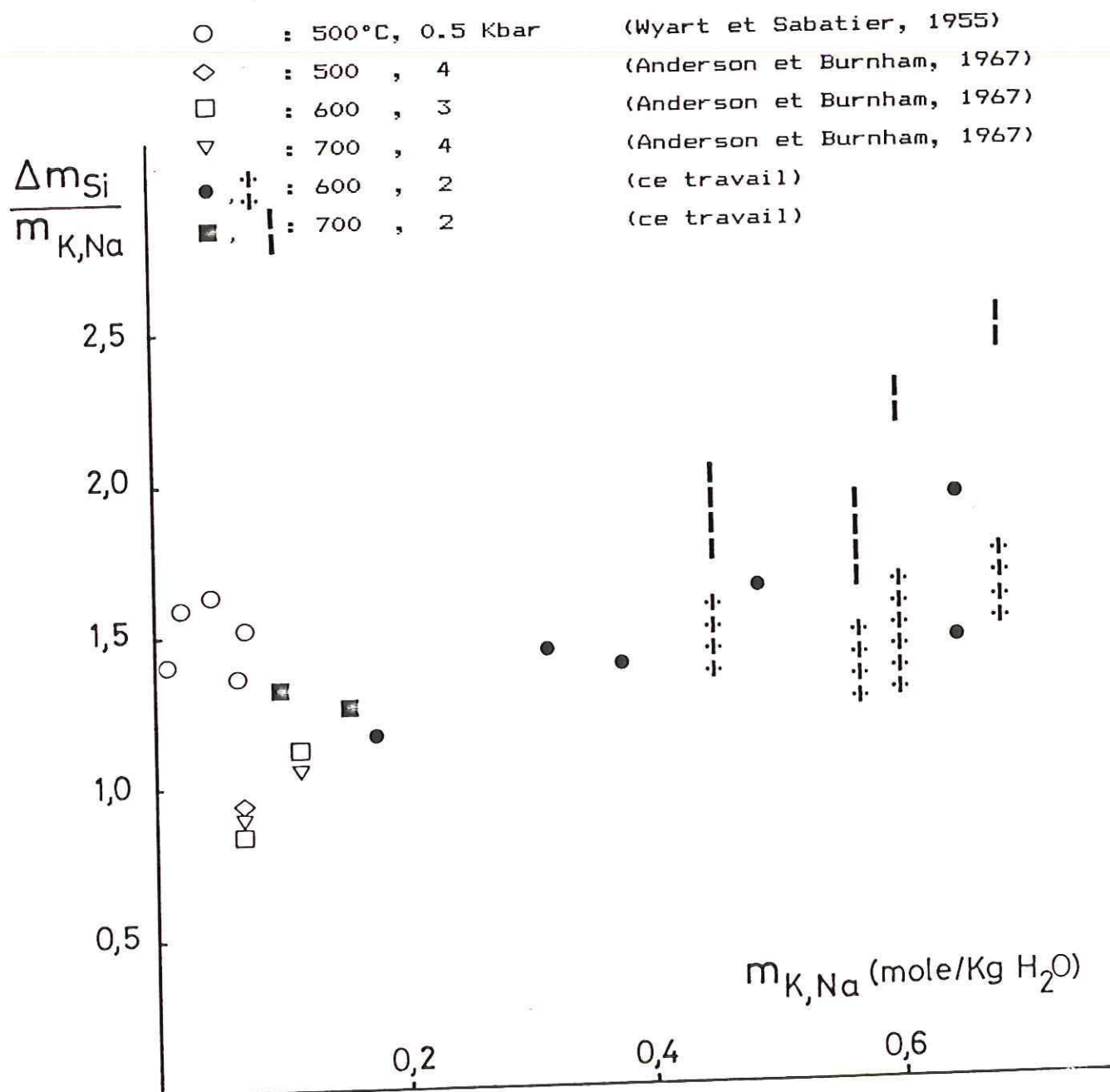


Figure 2-3 - Rapport $(m_{\text{Si}} - m_{\text{Si(OH)}_4}) / m_{\text{K,Na}} = \Delta m_{\text{Si}} / m_{\text{K,Na}}$ des solutions de (K,Na)OH en équilibre avec le quartz, en fonction de $m_{\text{K,Na}}$ exprimé en moles/Kg H_2O .



avec la réaction (2-0): il faut envisager une stoechiométrie différente pour le ou l'un des complexes formés. On pourrait penser qu'une variation sensible des coefficients d'activité entre les essais à 0.1m KOH et ceux à 0.5m KOH expliquerait cette variation de rapport $\Delta m_{Si}/mK$; mais d'une part, on sait (cf. première partie de ce travail) que pour les espèces neutres le coefficient d'activité ne s'écarte probablement pas beaucoup de l'unité, d'autre part on verra plus loin que pour la solubilité du corindon dans les mêmes solutions KOH et NaOH, les courbes sont parfaitement linéaires de 0.1m à 10m. Il faut donc effectivement examiner la stoechiométrie du complexe KSi.

I-B-3. Stoechiométries possibles des complexes K-Si et SiO_2-H_2O .

Dans sa forme la plus générale la réaction de complexation s'écrit:

$n \text{ KOH} + p \text{ Si(OH)}_4 = K_n \text{Si}_p \text{O}_{3p+1} \text{H}_{2p+2-n} + (p+n-1) \text{H}_2\text{O}$
 dans l'hypothèse où le composé SiO_2-H_2O est un monomère. La constante de cet équilibre dépend de la pression et de la température. Pour déterminer ces trois paramètres, n, p, et $K(P,T)$, les données disponibles semblent largement insuffisantes. Pourtant la forme des courbes de solubilité du quartz en fonction de la concentration en alcalins de la solution recèle beaucoup d'informations et l'étude détaillée de ces courbes permettra sinon de déterminer ces paramètres, du moins d'éliminer certaines stoechiométries.

a. Concavité des courbes de solubilité. La courbe m_{Si} en fonction de mK dépend évidemment de p, n, et de la constante K de l'équilibre:

$$K = \frac{K_n \text{Si}_p \text{O}_{3p+1} \text{H}_{2p+2-n}}{(\text{KOH})^n (\text{Si(OH)}_4)^p}$$

Pour étudier la forme de cette courbe, il est commode de choisir comme variables mK , concentration totale en potassium, et $m\text{KOH}$. Les concentrations des différentes

espèces obéissent aux relations:

$$m_{Si} = m_{Si(OH)_4} + p \cdot m_K^n \cdot m_{Si}^p$$

$$m_K = m_{KOH} + n \cdot m_K^n \cdot m_{Si}^p$$

qui permettent d'écrire la constante d'équilibre:

$$K = \frac{m_K - m_{KOH}}{n(m_{KOH})^n (Si(OH)_4)^p} \quad (2-1)$$

Le rapport $\Delta m_{Si}/m_K$ est représenté par : $\frac{m_K - m_{KOH}}{m_K} \cdot \frac{p}{n}$

Ce rapport représente la pente de la corde qui joint le point $m_K=0$ au point courant (m_{Si}, m_K) ; si cette pente est indépendante de m_K , la courbe de solubilité est une droite. Si elle est croissante avec m_K , la courbe est concave vers le haut, et si elle est décroissante, la courbe est concave vers le bas: c'est le signe de la dérivée par rapport à m_K de $\Delta m_{Si}/m_K$ qui indique la concavité de la courbe de solubilité.

On va donc étudier le signe de $\frac{d}{dm_K} \left(\frac{m_K - m_{KOH}}{m_K} \right)$

En différenciant (2-1), on obtient: $0 = \frac{d(m_K - m_{KOH})}{m_K - m_{KOH}} - n \frac{dm_{KOH}}{m_{KOH}}$

$$d'où: (m_{KOH}) dm_K = (n(m_K - m_{KOH}) + m_{KOH}) dm_{KOH}$$

$$\text{ce qui s'arrange en: } \frac{dm_{KOH}}{dm_K} = \frac{m_{KOH}}{m_{KOH} + n(m_K - m_{KOH})}$$

$$\begin{aligned} \text{On peut alors dériver } \frac{m_K - m_{KOH}}{m_K} : \frac{d}{dm_K} \frac{m_K - m_{KOH}}{m_K} &= - \frac{1}{m_K} \frac{dm_{KOH}}{dm_K} + \frac{m_{KOH}}{(m_K)^2} \\ &= \frac{m_{KOH}}{m_K} \left(- \frac{1}{m_K} - \frac{1}{m_{KOH} + n(m_K - m_{KOH})} \right) = \frac{m_{KOH}}{m_K^2 (m_{KOH} + n(m_K - m_{KOH}))} (m_K - m_{KOH}) (n-1) \end{aligned}$$

Comme m_K est toujours supérieur à m_{KOH} , cette expression a le même signe que $(n-1)$: si (et seulement si) $n=1$, cette courbe est une droite; si $n>1$, la courbe est concave vers

le haut: la pente augmente avec m_K , et le rapport $\Delta m_{Si}/m_K$ aussi.

Avant d'interpréter les mesures de solubilité, il est intéressant de compléter cette étude des courbes de solubilité par la détermination de la pente de ces courbes pour $m_K=0$. Cette pente est la limite de:

$$\frac{p}{n} \frac{m_K - m_{KOH}}{m_K} \text{ quand } m_K \text{ tend vers } 0.$$

$$\text{D'après (2-1), } m_K - m_{KOH} = K n (m_{KOH})^n (Si(OH)_4)^p$$

$$\begin{aligned} \text{D'où } \frac{p}{n} \frac{m_K - m_{KOH}}{m_K} &= \frac{p K n (m_{KOH})^n (Si(OH)_4)^p}{n m_{KOH} + K n (m_{KOH})^n (Si(OH)_4)^p} \\ &= \frac{p K n (m_{KOH})^{n-1} (Si(OH)_4)^p}{n 1 + K n (m_{KOH})^{n-1} (Si(OH)_4)^p} \end{aligned}$$

$$\text{Pour } n=1, \text{ la pente de la droite est: } \frac{\Delta m_{Si}}{m_K} = p \frac{K (Si(OH)_4)^p}{1 + K (Si(OH)_4)^p}$$

Pour $n>1$, la pente pour $m_K=0$ est 0: la courbe (m_{Si}, m_K) a une tangente horizontale en $m_K=0$. Puis la pente augmente vers une valeur maximum de p/n .

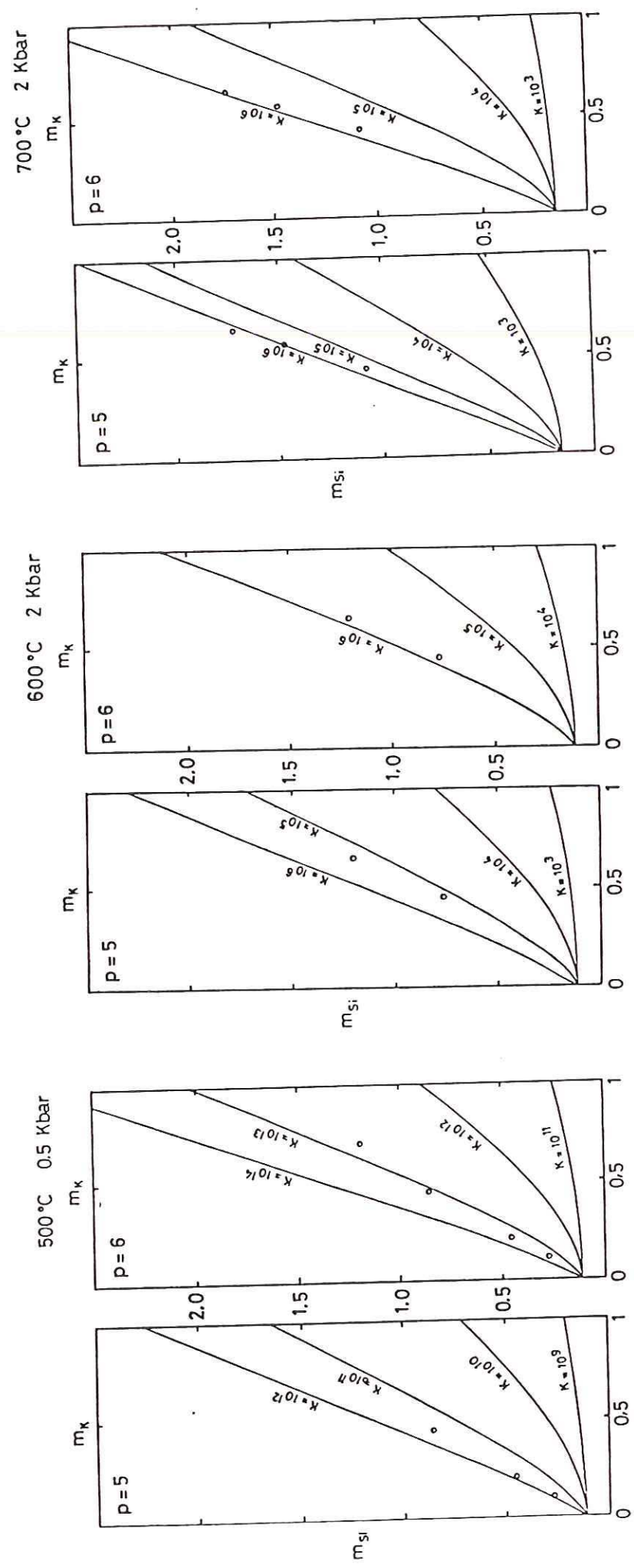
Les mesures présentées fig. 2-3 indiquent que le rapport p/n peut être égal à 2 ou 3. En ce qui concerne n , si l'augmentation de $\Delta m_{Si}/m_K$ en fonction de m_K à 600 et 700°, 2 Kbar est réelle, on doit éliminer l'hypothèse d'un complexe unique avec $n=1$. Le nombre et la précision des mesures ne permettent pas de l'affirmer, et les développements qui suivent sont une suggestion destinée à intégrer dans l'avenir un éventuel complément de données sur ce problème.

Les possibilités les plus simples sont soit un complexe unique avec $n=2$, soit deux complexes avec $n=1$ et $n=2$.

Figure 2-4 - Solubilité du quartz, exprimée en mole $\text{SiO}_2/\text{Kg H}_2\text{O}$, en fonction de la concentration en KOH de la solution (mole/Kg H_2O):

- : points expérimentaux
- courbes calculées à l'aide de la réaction de complexation $2 \text{KOH} + p \text{Si(OH)}_4 = \text{K}_2\text{Si}_p\text{O}_{3p+1}\text{H}_{2p} + (p+1) \text{H}_2\text{O}$ pour $p=5$ et $p=6$ et différentes valeurs de la constante K .

$$K = \frac{m_{\text{K}_2\text{Si}_p\text{O}_{3p+1}\text{H}_{2p}}}{(m_{\text{KOH}})^2 (m_{\text{Si(OH)}_4})^p}$$



b. Hypothèse d'un seul complexe. Dans ce cas, le plus petit complexe compatible avec les résultats obtenus à 700°, 2 Kbar est $K_2Si_5...$

Nous avons représenté des courbes hypothétiques (m_{Si} , m_K) et ($\Delta m_{Si}/m_K$, m_K) pour les conditions P,T où nous disposons de courbes de solubilité mesurées c'est-à-dire 500°C, 500 bars, 600°C, 2 Kbar et 700°C, 2 Kbars, pour $K_2Si_5...$ et $K_2Si_6...$ et des valeurs variées de K (fig 2-4 et 2-5). Les points expérimentaux ont été reportés sur ces abaques: K_2Si_5 et K_2Si_6 sont des stoechiométries compatibles avec les données, et la constante d'équilibre doit être de l'ordre de: $\log K=6$ à 700°, 2 Kbar
 $\log K=5.3$ pour K_2Si_5 , $\log K=5.9$ pour K_2Si_6 à 600°, 2 Kbars
 $\log K=11$ à 12 pour K_2Si_5 , $\log K=13$ pour K_2Si_6 à 500°, 500 bars

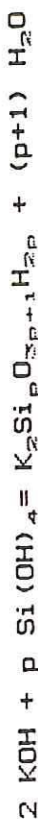
D'une manière générale, le taux de complexation dans le cas où l'espèce envisagée comporte 5 ou 6 atomes Si est évidemment très sensible à la concentration en $Si(OH)_4$, qui elle-même varie fortement avec la densité. On s'attend donc à trouver un taux de complexation beaucoup plus petit à 500°, 500 bars qu'à 600°, 2 Kbar; or le taux de complexation observé est analogue ce qui se traduit par une énorme variation de la constante d'équilibre entre 500 bars et 2000 bars, qui supposerait une augmentation de volume considérable par formation du complexe.

De plus les courbes ($\Delta m_{Si}/m_K$, m_K) (fig.2-5) correspondant à ces valeurs de K ne rendent pas bien compte des points expérimentaux à 600 et 700°: à 700°, l'augmentation de $\Delta m_{Si}/m_K$ en fonction de m_K qui a été mesurée est nettement plus forte que celle correspondant à $\log K=6$; il est alors possible que le $\Delta m_{Si}/m_K$ mesuré soit la somme d'un terme dû à ce complexe K_2Si_5 ou K_2Si_6 (ou K_2Si_4) et d'un autre terme dû à un autre complexe, dont la stoechiométrie pourrait être du type $n=1$ et $p=2$ ou 3. Pour $p=2$, par exemple, les 2 réactions de complexation pourraient s'écrire comme suit:

Figure 2-5 - Rapport de la concentration en Si autre que Si(OH)_4 sur la concentration en K de la solution de KOH, $\Delta m_{\text{Si}}/m_{\text{K}}$, en

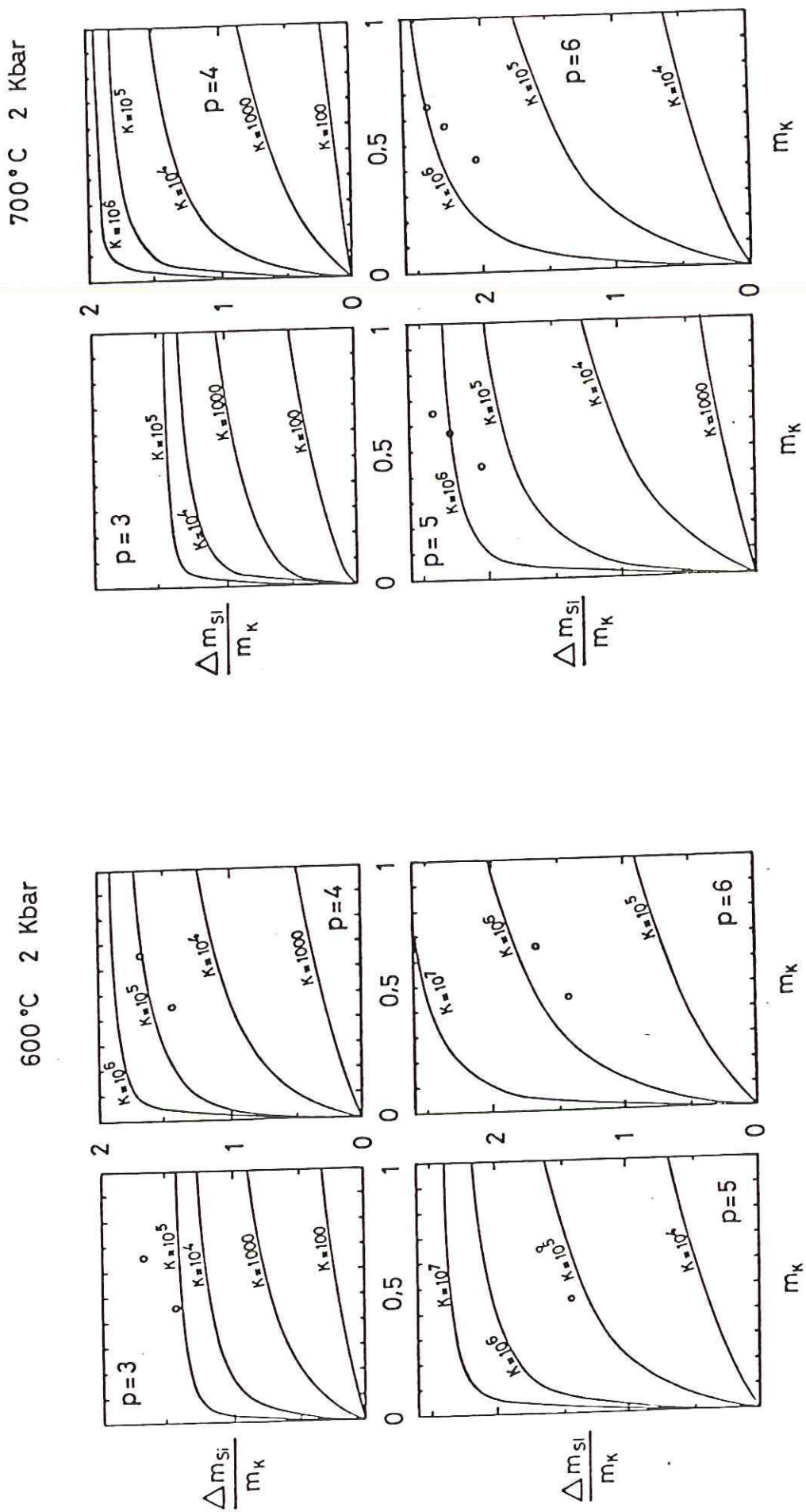
fonction de m_k - - o : points expérimentaux

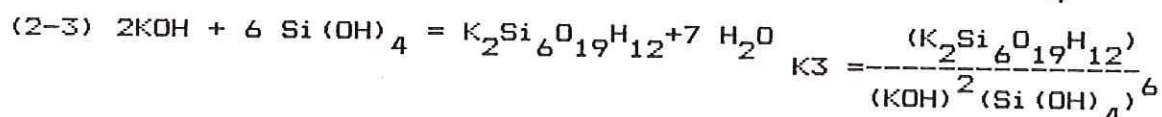
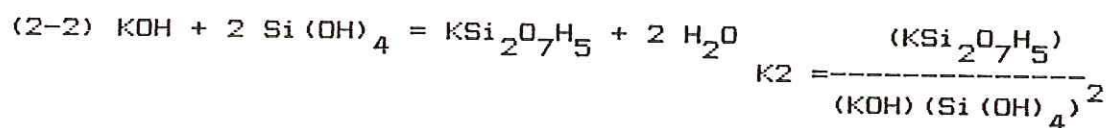
- courbes calculées à partir de la réaction de complexation



pour $p=3, 4, 5$ et 6 et différentes valeurs de la constante k .

$$K = \frac{m_{\text{KSiO}}^{n_{\text{KSiO}}} + 1}{(m_{\text{KOH}})^{n_{\text{KOH}}}} \quad (2)$$





Dans le cas correspondant aux réactions ci-dessus, les courbes ($\Delta m\text{Si}/mK$, mK) ont été tracées pour des valeurs variées de K_2 et K_3 (fig.2-6). L'accord entre courbes calculées et points expérimentaux n'est possible que dans un petit intervalle de valeurs de K_2 et K_3 : à 700° , 2 Kbar, K_2 serait de l'ordre de 1 à 50 et K_3 de l'ordre de $5 \cdot 10^{-5}$ à 10^{-4} . A 600° , les mêmes valeurs $K_3 = 5 \cdot 10^{-5}$ à 10^{-4} pour $K_2 = 1$ à 50 sont les seuls ordres de grandeur de ces constantes qui s'accordent avec les points de mesure. Si les stoechiométries étaient K_2Si_5 et KSi_3 par exemple, les valeurs des constantes seraient différentes mais tout aussi étroitement déterminables: malgré le nombre élevé de paramètres, ceux-ci ne peuvent prendre qu'un relativement petit nombre de valeurs pour rendre compte des mesures dont nous disposons.

c. L'hypothèse de l'existence d'un complexe de type K_2Si_6 ou K_2Si_5 et d'un complexe de type KSi_2 ou KSi_3 peut-elle expliquer l'ensemble des mesures disponibles?

Dans le domaine P,T où les deux complexes coexistent (500 à 700° , 2 à 4 Kbars), il est possible de trouver K_2 et K_3 rendant compte de toutes les mesures (tableau 2-2). Il faut noter que les valeurs de K_2 , K_3 à 600° , 3 Kbars (déduites de points à mK ou $mNa < 0.15$) ne sont pas trop éloignées des valeurs à 600° , 2 Kbar calculées à partir de points à $mK > 0.3$: dans l'hypothèse que nous examinons, il n'y a pas de contradiction entre les rapports $\Delta m\text{Si}/mK$ de l'ordre de 0.8 à 1.1 mesurés par Anderson et al. (1967) et ceux, nettement supérieurs à 1.2, proposés par la présente étude.

Figure 2-6

Rapport $\Delta m_{Si}/m_K$ en fonction de m_K : courbes calculées à partir des deux réactions de complexation (2-2) et (2-3) pour différentes valeurs de K_2 et K_3 (voir texte). Les mesures sont indiquées avec l'incertitude correspondante par un trait vertical.

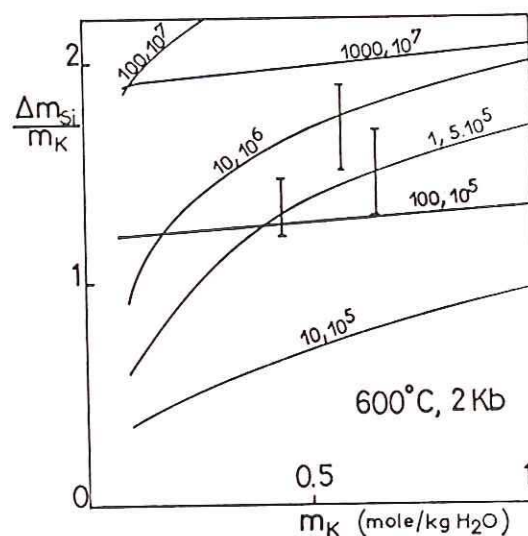
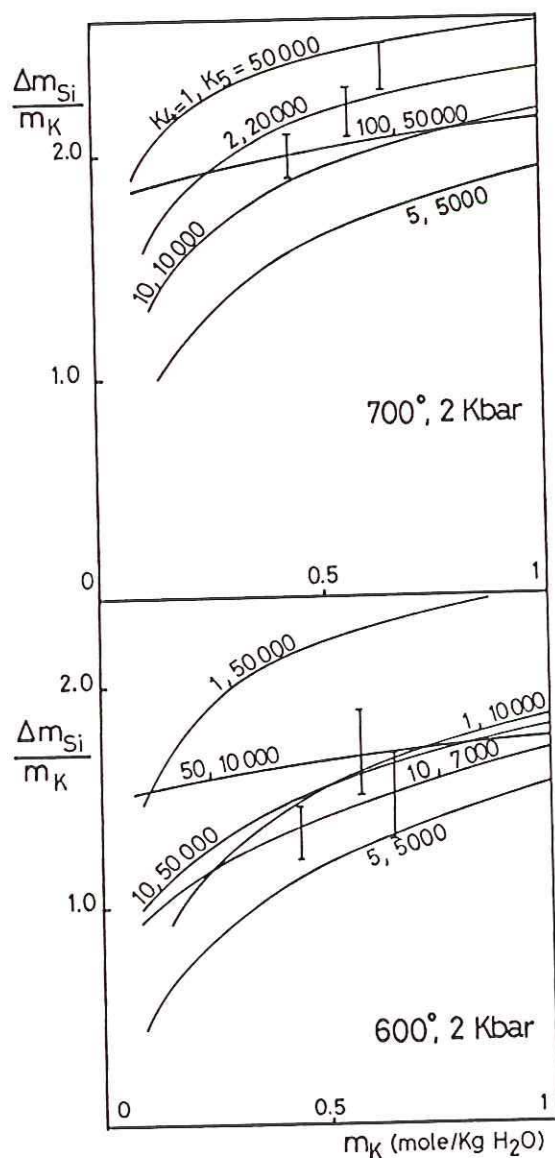
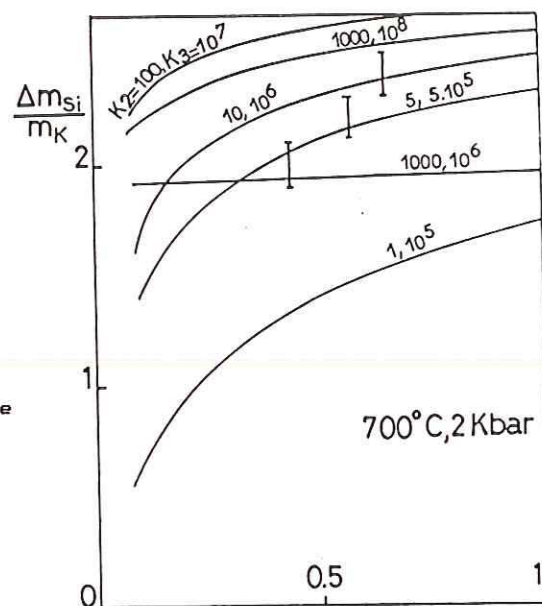


Figure 2-7

Rapport $\Delta m_{Si}/m_K$ en fonction de m_K : courbes calculées à partir des deux réactions de complexation (2-4) et (2-5) pour différentes valeurs de K_4 et K_5 (voir texte). Les mesures sont indiquées avec l'incertitude correspondante par un trait vertical.

Cependant pour rendre compte de toutes ces mesures il a fallu admettre une forte diminution de K_3 quand la pression augmente, dûe comme il a été remarqué précédemment à l'augmentation de la solubilité du quartz dans l'eau quand P augmente.

Dans les conditions où le complexe K_2Si_{5-6} est probablement peu abondant (500°, 500 bars, 320°, et 400°, à cause de la valeur relativement basse de $mSi(OH)_4$ dans ces conditions), nous avons:

- calculé les constantes K_2
- et indiqué la valeur de K_3 en-dessous de laquelle le complexe K_2Si_{5-6} serait pratiquement inexistant (pour la ou les valeurs de $mKOH$ ou $mNaOH$ correspondant aux mesures). (tableau 2-2).

En supposant que la contribution de K_3 à la solubilité est assez faible pour que K_2 ne soit pas très différent des valeurs proposées ci-dessus, les variations de pression ne semblent pas modifier sensiblement K_2 .

L'hypothèse que K_2Si_{5-6} est négligeable est-elle justifiée? A 320° et à 400°, pour $mNaOH=0.51$, il est possible que non: or si ce complexe participe à la solubilité du quartz, les valeurs de K_2 réelles seront plus petites que celles du tableau 2-2. (Avec une seule mesure par isotherme il n'est pas possible de proposer une valeur de K_3). Dans ce cas, il est probable que K_3 diminuerait quand la pression augmente (par analogie avec les valeurs à 700° par exemple), de sorte que K_2 augmenterait avec la pression.

En aucun cas K_2 ne diminuerait quand la pression augmente à 400°C. En revanche à 500°, $\log K_2=4.4$ à 500bars passe à $\log K_2=1$ à 2 à 4000 bars: cette différence de comportement entre 400° et 500° est peu vraisemblable.

En résumé les constantes des réactions de complexation

Tableau 2-2: valeurs des constantes K2 et K3 compatibles avec les mesures de solubilité du quartz (voir texte paragraphe I B 3 c).

T(°C)	P(bars)	mSi(OH) ₄	logK2	logK3
320	990	0.0178	3.36	<9
320	1730	0.0207	3.26	<8
320	2100	0.0217	3.24	<8
400	2160	0.0412	2.70	<7
400	3000	0.0468	2.71	<6
500	500	0.0115	4.40	<11
500	4000	0.110	1 à 2	6
600	2000	0.1207	1 à 2	6
700	2000	0.1596	1 à 2	6
600	3000	0.163	1 à 2	5
700	4000	0.326	1	3

Tableau 2-3: valeurs des constantes K4 et K5 compatibles avec les mesures de solubilité du quartz (voir texte paragraphe I B 3 d).

T(°C)	P(bars)	mSi ₂ O(OH) ₆	logK4	logK5
320	990	0.0178	1.9	5
320	1730	0.0207	1.8	4.7
320	2100	0.0217	1.8	4.7
400	2160	0.0412	1.2	4.7
400	3000	0.0468	1.2	4.7
500	500	0.0115	2.8	<7
500	4000	0.110	1.2	2.5
600	2000	0.1207	1.0	3.8
600	3000	0.163	0.7	3.7
700	2000	0.1596	0.7	4.3
700	4000	0.326	0.5	2.8

proposées varient avec la pression de manière assez incohérente:

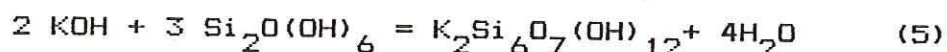
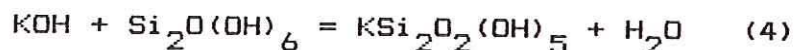
- K3 diminue quand P augmente
- K2 est peu sensible à P à 400°C mais augmente fortement avec P à 500°C.

d. Le composé $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ est-il bien un monomère?

La forte influence de la pression sur les valeurs trouvées pour K2 à 500°C est due au fait que $m\text{Si(OH)}_4$, qui intervient au carré dans l'expression de la constante, augmente beaucoup en fonction de la pression.

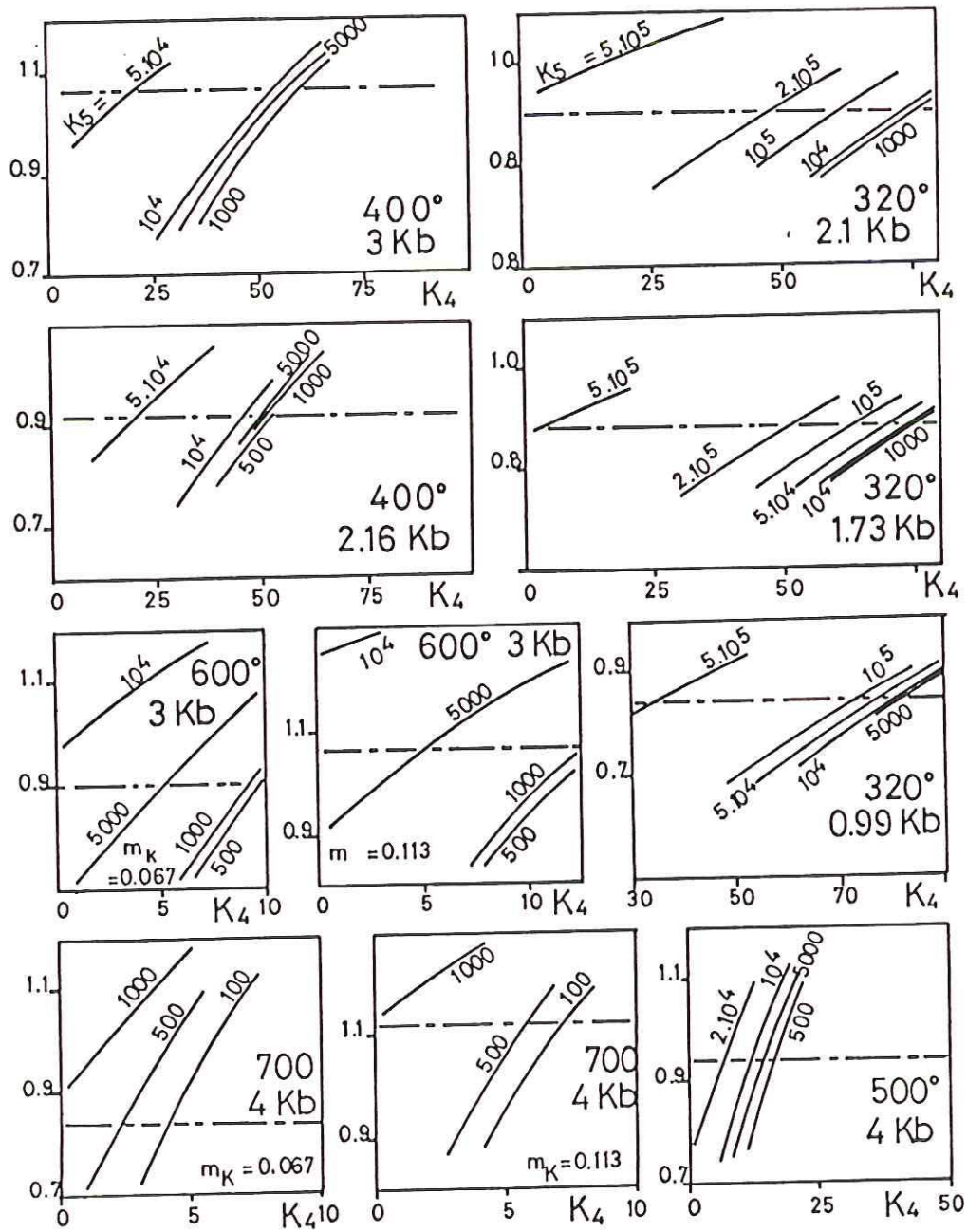
Si un complexe de type KSi_2 se formait à partir non pas de monomères Si(OH)_4 mais de polymères, l'influence de la concentration en complexe $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sur le degré de complexation serait bien moindre.

Par exemple les réactions de complexation (4) et (5) analogues à (2) et (3) mettant en jeu un dimère $\text{Si}_2\text{O(OH)}_6$ s'écriraient:



A 600° et 700°, 2 Kbar on a représenté les courbes $\Delta m\text{Si}/m\text{K}$ fonction de $m\text{K}$ pour un certain nombre de couples (K4, K5) (fig.2-7). En comparant ces courbes avec les mesures on peut sélectionner les couples K4, K5 possibles. A 320°, 400°, 500°, 600° et 3 Kbar, 700 et 4 Kbar, les valeurs de $\Delta m\text{Si}/m(\text{Na},\text{K})$ en fonction de K4 ont été calculées pour différentes valeurs de K5 (fig 2-8) pour $m(\text{Na},\text{K})$ correspondant aux mesures; à 600°, 3 Kbars et 700°, 4 Kbars $\Delta m\text{Si}$ a été mesuré pour deux valeurs différentes de $m(\text{K},\text{Na})$ ($m\text{K}=0.0671$ et $m\text{Na}=0.113$), ce qui permet de déterminer approximativement K4 et K5; à 320, 400 et 500°, on a choisi le couple K4, K5 compatible avec les mesures de manière à respecter le sens de variation des deux constantes tel qu'il apparaît à 600 et 700°: les deux constantes diminuent à

Figure 2-8 - Courbes en trait plein: valeurs calculées du rapport $\Delta m_{Si}/m_{Na,K}$ (pour $m_{Na,K}$ correspondant aux mesures) en fonction de K_4 , pour différentes valeurs de K_5 .
Tirété: mesures du rapport $\Delta m_{Si}/m_{Na,K}$.



pression croissante, K4 diminue à température croissante et K5 augmente avec la température. Les couples K4, K5 ainsi déterminés sont indiqués dans le tableau 2-3.

La variation de K4 à 500° entre 500 et 4000 bars demeure étonnante mais moins énorme que précédemment, et l'ensemble des données présente dans cette interprétation une certaine cohérence.

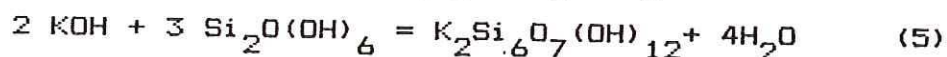
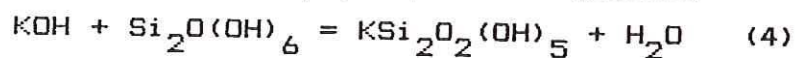
I-C Conclusion

En résumé, si l'augmentation de la solubilité du quartz par adjonction d'hydroxyde alcalin s'explique bien par la formation de complexes (Na,K)-Si, les données indiquent:

1. Que ces complexes comportent au moins deux atomes Si par atome (K,Na).
2. Que l'un de ces complexes pourrait comporter plusieurs atomes (Na,K), si les courbes de solubilité en fonction de l'alcalinité de la solution sont réellement concaves vers le haut.

Les données disponibles sont évidemment très insuffisantes pour proposer une stoechiométrie du composé $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ et du complexe silico-alcalin.

A ce stade nous ne pouvons que proposer un modèle qui permette dans la suite de ce travail d'évaluer la concentration en SiO_2 d'une solution en équilibre avec du quartz à P, T et m(Na,K)OH donnés sans accorder de signification physique à ce modèle:



500°, 2Kbars $\log K_4=1.4$ $\log K_5=3.3$

600°, 2Kbars $\log K_4=1.0$ $\log K_5=3.8$

700°, 2Kbars $\log K_4=0.7$ $\log K_5=4.3$

II L'aluminium en solution.

II-A Mesures de solubilité du corindon

II-A-1. Solubilité dans l'eau

Dans les conditions qui nous intéressent l'oxyde d'aluminium stable est le corindon α . Il existe très peu de mesures de solubilité dans l'eau en raison de la petitesse de cette solubilité, et les données disponibles sont remarquablement dispersées, bien que la technique utilisée ait toujours été de mesurer la diminution de poids d'un aliquot de corindon après un séjour au contact de vapeur d'eau dans les conditions choisies. Ces mesures, exprimées en atome-gramme Al pour 1 Kg H_2O , sont présentées dans le tableau 2-4.

La cohérence des mesures présentées dans chacun de ces travaux suggère que si l'ensemble est dispersé ce n'est pas uniquement à cause d'une précision insuffisante des moyens de mesure. Est-ce la nature de l'équilibre établi qui diffère?

C'est donc un ordre de grandeur de la solubilité du corindon dans l'eau que nous recherchons pour être au moins capable de mettre en évidence, le cas échéant, une augmentation de cette solubilité par adjonction d'autres solutés. Cet ordre de grandeur est suggéré par l'extrapolation jusqu'à H_2O pur des mesures de solubilité dans des solutions d'hydroxydes alcalins. Cette méthode avait été considérée à juste titre par Burnham et al. (1973) comme très imprécise; mais la reproductibilité, et la précision des mesures de solubilité dans $KOH-H_2O$ et surtout $NaOH-H_2O$ qui sont présentées dans le chapitre II-A-2 permettent d'obtenir cet ordre de grandeur.

Tableau 2-4: solubilité du corindon α dans H₂O

T (°C)	P (Kbars)	solubilité (at-g Al/Kg H ₂ O)	source
500	1	0.000035	Morey, 195
500	6	0.00069±0.00027	Burnham et al, 1973
600	6	0.00045±0.00024	"
700	6	0.00033±0.00016	"
800	6	0.00047±0.00025	"
700	6	0.018	Anderson et al., 1967
800	6	0.011	"
900	6	0.020	"
670-700	6	0.00061	Becker et al., 1983*

*mesure tirée d'un ajustement polybarique établi sur des mesures de 2.5 à 20 Kbar: $S \text{ (ppm)} = -12.37 + 7.24 P \text{ (Kbar)}$

Tableau 2-6: solubilité du corindon dans des solutions de KOH et NaOH et valeurs de $A = K_s(T) \cdot m_{Al(OH)_3}$.

T (°C)	concentration (mole/ Kg)		$\frac{m_{Al}}{m_{(Na,K)}}$	log A	Source
	(Na,K)OH	Al			
430°	KOH 2	1.45	0.72	0.41 (± ?)	(3)
500°	*		0.89	0.89 (±0.15)	(2)
600°	*		0.89	0.89 (±0.05)	(2)
600°	0.346	0.302	0.87	0.60 (±0.20)	(1)
	0.720	0.549	0.76		
	1.480	1.196	0.81		
	2.0	1.52	0.76		
700°	*		0.94	1.19 (±0.15)	(1)
800°	0.346	0.341	0.98	1.69 (± ?)	(1)
900°	0.346	0.315	0.90	0.95 (±0.20)	(1)
	0.720	0.623	0.86		
	1.480	1.347	0.93		
430°	NaOH 2.0	1.59	0.79	0.63 (±0.09)	(3)
	5.0	3.88	0.78		
	10.0	8.37	0.84		
600°	*		0.86	0.79 (±0.05)	(2)
	2.0	1.69	0.85	0.77 (± ?)	(3)
	10.0	8.65	0.87		
700°	*		0.87	0.81 (±0.05)	(2)

(1): (Anderson et al.)

(2): (ce travail)

(3): (Barns et al.)

* : nouvelles données, détaillées dans le tableau 2-5

II-A-2. Effet de divers sels alcalins

Comme le quartz, le corindon est solubilisé par l'addition de sels alcalins à l'eau (hydroxydes, carbonates, sulfates, mais pas les chlorures), selon les données de:

-Barns et al. (1963) pour des solutions de NaOH 2, 5, et 10 M de 1450 à 2760 bars et 430 et 600°C, Nous avons reporté leur résultats dans le tableau 2-6. L'influence d'autres sels sur la solubilité du corindon a été examinée, notamment

2m KOH, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , et 20m KCl et NaCl, à 1450 bars et 430 et 600°C. les chlorures restent sans influence sur la solubilité du corindon, tandis que les carbonates augmentent la solubilité comme les hydroxydes aux faibles concentrations, mais à un moindre degré lorsque la concentration s'accroît.

- Anderson et Burnham pour des solutions de NaOH 0.113m et KOH 0.346m, 0.720m et 1.480m à 600, 800 et 900°C, la pression variant de 2 à 6 Kbar (tableau 2-6), et des solutions de KCl 4.571m et NaCl 0.9006m à 800° et 6 Kbar (mêmes résultats que dans l'eau pure).

- la présente étude: solutions de NaOH et KOH de 0.1m à 1m à 600 et 700°C et 2 Kbar.

a. méthode

cf méthode 1 du paragraphe IB2a. On a utilisé du corindon naturel en fragments millimétriques. Comme la pression n'exerce aucune influence sur les solubilités mesurées et la température une influence faible, les éventuels gradients de température ne provoquent pas d'erreur notable et la reproductibilité est excellente.

b. résultats

Le tableau 2-5 présente les résultats expérimentaux dont l'incertitude a été estimée comme la somme de deux termes: l'un, absolu, est dû à la précision de la balance et estimé à 0.05 mg par pesée, i.e. 0.07mg pour les deux pesées ($=0.00045 \text{at-g Al/Kg H}_2\text{O}$); l'autre est relatif à la répartition du précipité de trempe entre le tube extérieur et la capsule intérieure; cette dernière contient environ 4 pour cent du volume total de fluide et on a estimé l'incertitude sur la masse de corindon mobilisé se trouvant dans la capsule intérieure à 25 pour cent de cette masse, c'est-à-dire à 1 pour cent de la masse totale de Al_2O_3 mobilisé.

Pour les isothermes KOH-600° , NaOH-600° et NaOH-700° une régression linéaire des points expérimentaux affectés du poids de leurs incertitudes respectives permet d'affirmer que dans la limite de ces incertitudes la solubilité du corindon est une fonction linéaire de la concentration en hydroxyde (tableau 2-5), de 0.1m à 1m.

II-B Le complexe $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$

Les résultats de Barns et al. et de Anderson et Burnham ont été interprétés par ces derniers comme ceux relatifs au quartz: l'augmentation de solubilité est due à un complexe Al-(Na,K) neutre qui se forme à partir d'un complexe $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ lui-même neutre:

"...à 600° , la pression n'a pas d'effet sur les solutions d'hydroxydes alcalins de 1380 à 6000 bars. Cette augmentation de pression accroît pourtant le degré d'ionisation de KOH et d'après les données de Franck (1956) la concentration en ions OH^- est multipliée par environ 25. Nous en concluons que le complexe $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ prépondérant n'est pas notablement ionisé et par conséquent indifférent aux variations de pH."

Ce complexe $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ est conventionnellement noté $\text{Al}(\text{OH})_3$; sa concentration à l'équilibre avec le corindon correspond à l'ordonnée à l'origine des courbes (mK, mAl) et (mNa, mAl) :

à 600°, 2 Kbar $\text{mAl}(\text{OH})_3 = 0.0017 \quad 2\sigma = 0.0032 \quad (\text{KOH-H}_2\text{O})$

$\text{mAl}(\text{OH})_3 = 0.0034 \quad 2\sigma = 0.0032 \quad (\text{NaOH-H}_2\text{O})$

à 700°, 2 Kbar $\text{mAl}(\text{OH})_3 = 0.0068 \quad 2\sigma = 0.0038 \quad (\text{NaOH-H}_2\text{O})$

A 600°, on peut seulement dire que $\text{mAl}(\text{OH})_3 < 0.006$; mais étant donné qu'à 700° et 2 Kbar on possède un ordre de grandeur : 0.004 à 0.01, et que selon toutes les mesures disponibles la solubilité varie peu entre 600 et 700° à pression constante, il est raisonnable en première approximation de négliger cette variation et de proposer pour $\text{mAl}(\text{OH})_3$ à 600-700° et 2 Kbar un ordre de grandeur qui est la moyenne des trois chiffres ci-dessus :

$$\text{mAl}(\text{OH})_3 = 0.004 \quad 2\sigma = 0.002.$$

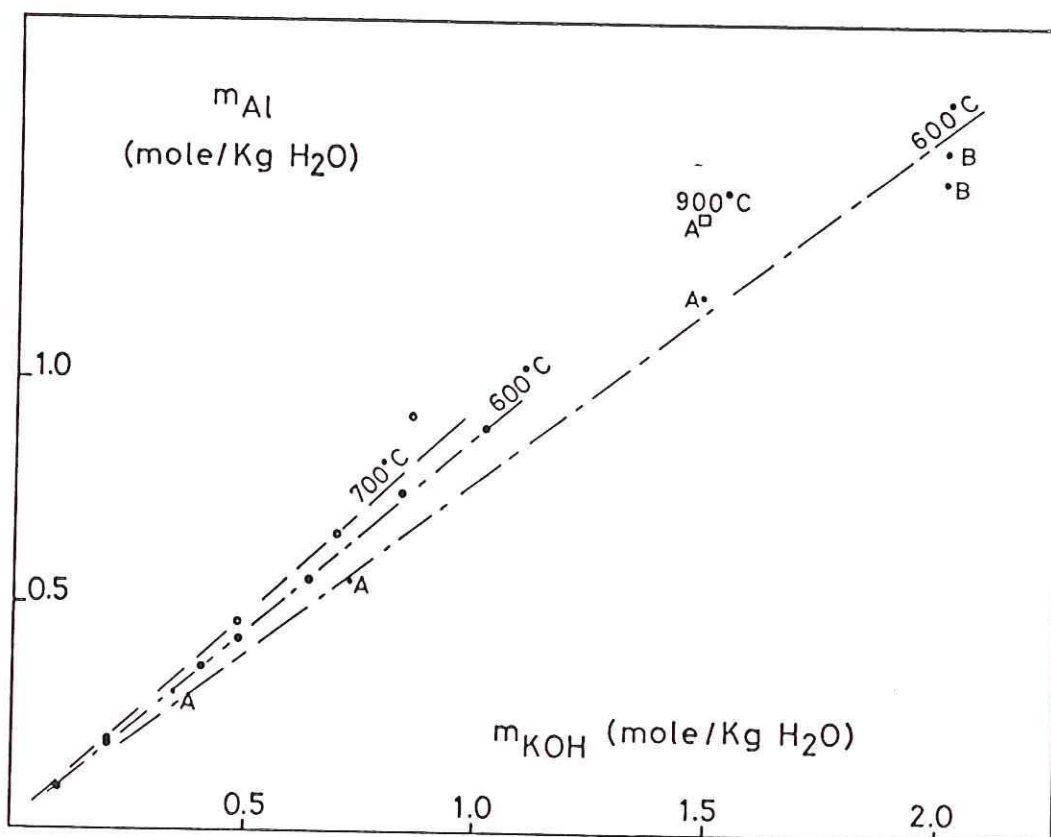
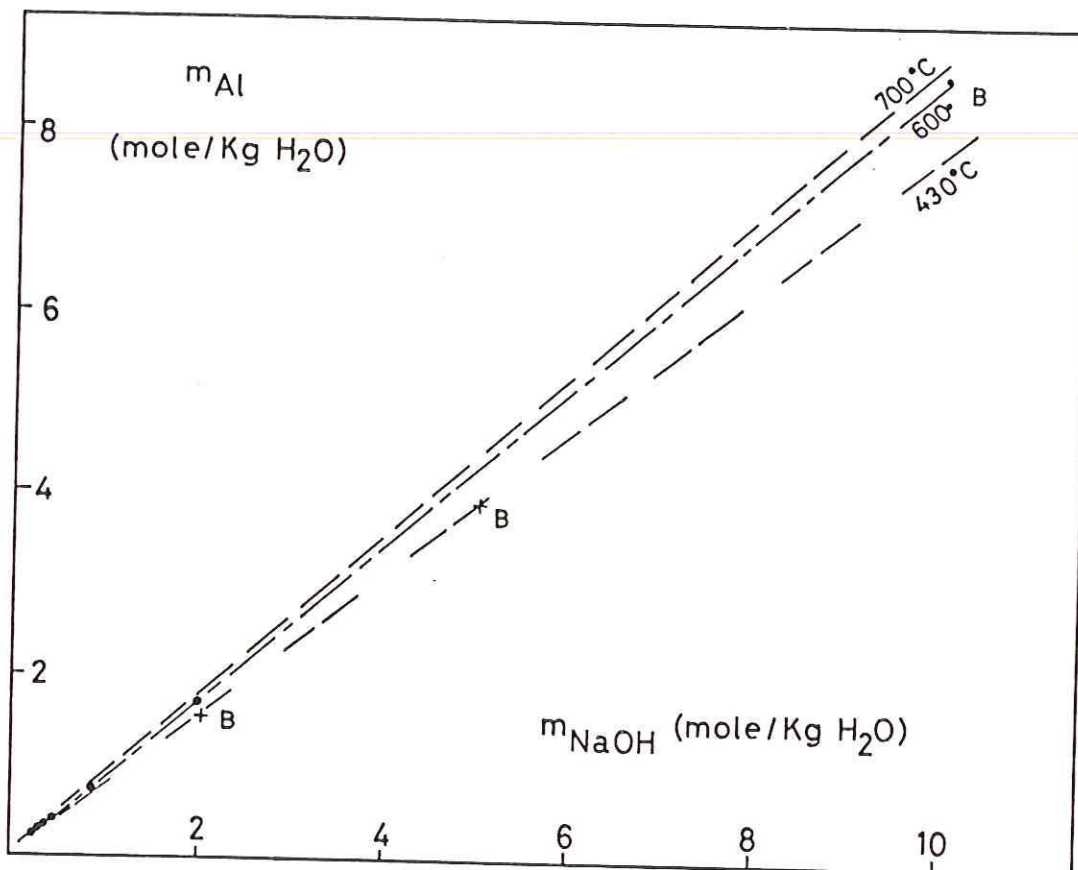
Ces valeurs sont intermédiaires entre les valeurs élevées proposées par Anderson et al. (1967) et toutes les autres qui sont deux ordres de grandeur en-dessous (tableau 2-4) ; elles présentent l'inconvénient d'être des extrapolations : si, reprenant l'argumentation présentée au paragraphe I-B-3-a au sujet de la complexation de $\text{Si}(\text{OH})_4$, on admet que l'augmentation de la solubilité par (Na,K)OH est due à un complexe de stoechiométrie $(\text{Na,K})_1 \text{Al}_n$, alors les courbes de solubilité sont bien des droites et l'extrapolation linéaire est licite ; dans le cas où ce complexe ou l'un de ces complexes comporterait plusieurs atomes alcalins, l'extrapolation linéaire serait interdite car les courbes seraient concaves et l'ordonnée à l'origine serait supérieure à celle de la droite. Si l'interprétation de la complexation par les alcalins est correcte, la solubilité réelle du corindon, $\text{mAl}(\text{OH})_3$, ne peut qu'être supérieure ou égale à la valeur extrapolée. Or il est douteux que $\text{mAl}(\text{OH})_3$ (dans nos essais) soit nettement plus grand que ces valeurs extrapolées de l'ordre de 0.004m : en effet, l'analyse chimique des solutions mises en équilibre avec

Figure 2-9 - Solubilité du corindon dans des solutions de NaOH et KOH, en fonction de la concentration en hydroxyde alcalin. Ensemble des mesures disponibles.

A: Anderson et Burnham, 1967

B: Barns et al., 1963

Autres points: ce travail.



des assemblages de minéraux tamponnant l'activité de Al_2O_3 à un niveau connu (chapitre III) indique des concentrations en Al qui sont en moyenne pour une activité de Al_2O_3 correspondant au corindon:

500°, 2 Kbar $mAl=0.0022$ (essai n° 52)

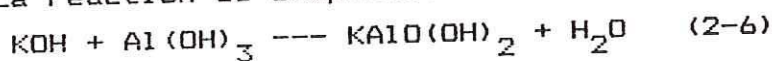
600°, 2 Kbar $mAl=0.0020$ (essais n° 50, 60, 103, 176)

700°, 2 Kbar $mAl=0.0012$ (essais n° 62, 64, 179)

Ces valeurs sont égales à $mAl(OH)_3$ (ou supérieures car il peut exister dans ces solutions d'autres espèces contenant Al, bien que ce soit très peu probable dans les essais sélectionnés; l'ensemble de la discussion de ces données fait l'objet du chapitre III): même en admettant une incertitude de cent pour cent sur ces mesures, $mAl(OH)_3$ ne dépasse pas 0.004m à 600-700°; quelle que soit l'origine de la dispersion des mesures directes de la solubilité du corindon, la coïncidence des deux méthodes indirectes présentées dans cette étude indique très probablement que la concentration de $mAl(OH)_3$ dans l'eau en équilibre avec des cristaux millimétriques de corindon naturel est de l'ordre de 0.002 à 0.004m de 500 à 700°, à 2 Kbar.

II-C Le complexe $Al_2O_3-(Na,K)_2O$

La réaction de complexation:



a été proposée par Anderson et Burnham (1967) avec une certaine réserve sur les coefficients:

"Le degré de complexation entre alcalins et aluminium est calculé en comparant l'augmentation de solubilité avec la quantité d'alcalin ajouté, en supposant que Al en solution n'est pas polymérisé."... "L'interprétation la plus raisonnable semble être qu'un complexe $Al-(Na,K)$ se forme dans les solutions d'hydroxyde alcalin à un degré qui dépend de la température. Les solubilités à 900° sont nettement plus élevées qu'à 600° (tableau 2-6) ce qui correspond à un degré de complexation plus élevé. Bien que les coefficients stoechiométriques ne soient pas bien définis (en partie à cause de l'incertitude sur la solubilité dans l'eau pure) il semble qu'à 600°C environ 80

pour cent de K présent soit complexé avec Al, et à 900°C, 90 pour cent, en supposant dans le complexe un rapport Al/K=1, ce qui assure un nombre minimum de cations par complexe."

L'argumentation qui précède sur la valeur de $mAl(OH)_3$ indique qu'au voisinage de l'eau pure les courbes de solubilité du corindon en fonction de $m(K,Na)$ sont linéaires; cette linéarité n'est pas démentie par l'ensemble des mesures disponibles (fig. 2-9). Il semble donc raisonnable de penser que le complexe possède un seul atome alcalin. Le nombre de Al ne peut pas être déterminé; mais, comme dans le cas du quartz, on remarque que le degré de complexation varie peu avec la température et encore moins avec la pression, alors que la solubilité du corindon dans l'eau n'est probablement pas tout-à-fait constante dans le domaine P,T qui nous intéresse: selon le raisonnement développé au sujet de la solubilité du quartz au paragraphe I B 3 b, le degré de complexation de Al devrait être d'autant plus sensible aux variations de concentration du composé $Al_2O_3-H_2O$ que la formation d'une molécule du complexe K-Al ferait intervenir un plus grand nombre de molécules de composé $Al_2O_3-H_2O$: il est donc très improbable que la complexation polymérise Al. Cependant, si le composé aqueux contient plusieurs atomes Al, il n'est pas impossible que le complexe alcalin en contienne aussi plusieurs. En l'absence d'information sur ce sujet, nous continuerons à écrire le composé aqueux $Al(OH)_3$ et le complexe alcalin $KAlO(OH)_2$.

Nous conserverons donc la réaction (2-6) dont on peut calculer la constante $K(T)$ (pratiquement indépendante de la pression):

$$K_6(T) = \frac{mKA1O(OH)_2}{mKOH.mAl(OH)_3} = \frac{A}{mAl(OH)_3} \text{ avec } A = \frac{p}{1-p} \quad (2-7)$$

$$= \frac{A}{s_{\text{corindon}}}$$

p étant la pente de la droite de solubilité:

$$P = \frac{mKA1O(OH)_2}{mKOH+mKA1O(OH)_2}$$

III Solutions contenant Si et Al

Si dans une solution contenant Si, Al et (Na,K), n'existent en quantité appréciable que les complexes étudiés aux chapitres I et II, il est possible de calculer la composition (Si, Al) d'une telle solution pourvu que soient connues les activités de KOH ou NaOH, de Al_2O_3 et de SiO_2 .

En comparant ces concentrations calculées avec des mesures de composition de ces solutions on pourra mettre en évidence d'éventuelles espèces autres que celles déjà connues.

III A Calcul des concentrations

III-A-1. Variance du système

Soit $\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$: à P et T donnés quelconques, il existe à l'équilibre au plus quatre phases, dont un fluide et trois solides dans les conditions qui nous intéressent. Dans la solution à l'équilibre avec trois minéraux, tous les potentiels chimiques sont donc fixés et peuvent être connus en particulier ceux de SiO_2 , Al_2O_3 et KOH ce qui permet d'évaluer les concentrations en $\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, complexes Si-K et complexe Al-K; en revanche, en présence de un ou deux minéraux (par exemple dans les essais de solubilité de feldspath dans l'eau où coexistent albite et paragonite, ou feldspath potassique et leucite) ces activités ne peuvent généralement pas être calculées.

Les minéraux susceptibles d'exister dans ce système sont: quartz, muscovite, feldspath potassique, corindon, leucite (le domaine de stabilité de la kalsilite, caractérisé par une très forte alcalinité, n'a pas été exploré), silicate d'alumine; les associations stables de trois phases solides,

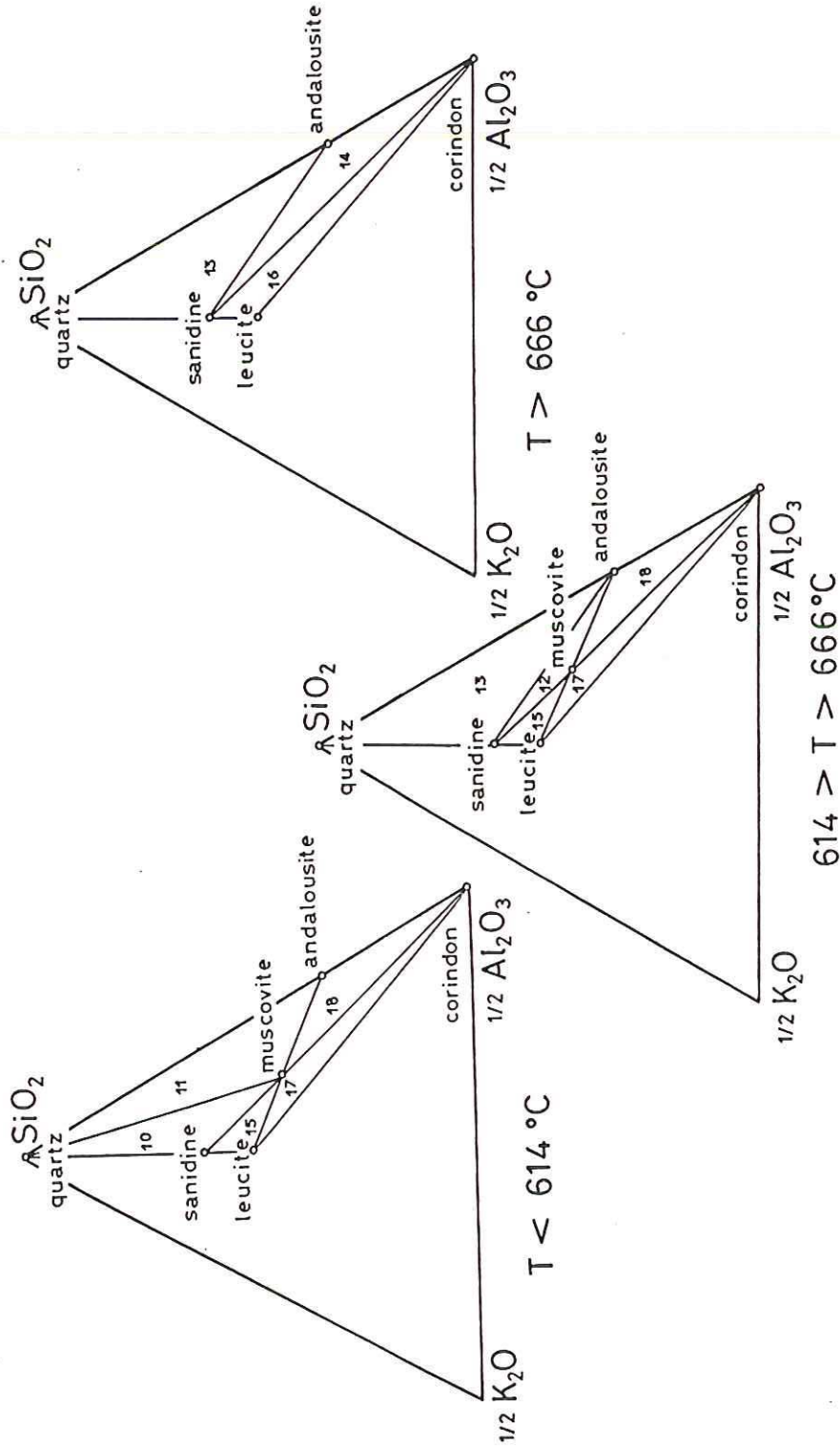


Figure 2-10 - Associations stables de minéraux dans le système SiO_2 - K_2O - Al_2O_3 - H_2O , en fonction de la température, à $P = \text{PH}_2\text{O} = 2 \text{ Kbar}$.

représentées sur les figures 2-10 a, b et c, appartiennent à pression donnée à 3 domaines de température séparés par la limite de stabilité:

- de l'assemblage muscovite + quartz: équilibre (2-8) univariant,

(2-8) muscovite + quartz \rightleftharpoons H_2O + sanidine + andalousite
dont la température pour $P (= PH_2O) = 2$ Kbar est $600^\circ C$ selon Chatterjee et Froese (1974) pour une muscovite synthétique de type 2M et un feldspath de haute température (sanidine); le calcul de cette température d'équilibre à partir des données thermochimiques tabulées par Helgeson et al. (1978) donne $614^\circ C$.

- de la muscovite: équilibre (2-9)

(2-9) muscovite \rightleftharpoons H_2O + corindon + sanidine
qui ne fait intervenir en réalité que 3 constituants: c'est encore un équilibre univariant mais dans un sous-système $H_2O-Al_2O_3-K_2Si_6O_{13}$; à 2 Kbar, cet équilibre se produit selon Chatterjee et al. (1974) à $645^\circ C$, et selon les données thermochimiques de Helgeson et al., à $666^\circ C$.

Les équilibres divariants à 3 phases solides représentés figure 2-10 s'écrivent:

- (2-10) $1.5 \text{ sanidine} + H_2O \rightleftharpoons KOH + 0.5 \text{ muscovite} + 3 \text{ quartz}$
(2-11) $\text{muscovite} \rightleftharpoons KOH + 0.5 H_2O + 1.5 \text{ quartz} + 1.5 \text{ andalousite}$
(2-12) $2.5 \text{ muscovite} \rightleftharpoons KOH + 2 H_2O + 1.5 \text{ sanidine} + 3 \text{ andalousite}$
(2-13) $\text{sanidine} + 0.5 H_2O \rightleftharpoons KOH + 0.5 \text{ andalousite} + 2.5 \text{ quartz}$
(2-14) $2.5 \text{ corindon} + \text{sanidine} + 0.5 H_2O \rightleftharpoons KOH + 3 \text{ andalousite}$
(2-15) $3 \text{ leucite} + H_2O \rightleftharpoons KOH + 0.5 \text{ muscovite} + 1.5 \text{ sanidine}$
(2-16) $3 \text{ leucite} + 0.5 H_2O \rightleftharpoons KOH + 0.5 \text{ corindon} + 2 \text{ sanidine}$

(2-17) 3 leucite + 1.5 corindon + 2.5 H₂O --- KOH + 2 muscovite

(2-18) muscovite + 1.5 corindon --- KOH + 0.5 H₂O + andalousite

D'après l'ensemble des données sur la stabilité des 3 silicates d'alumine, c'est l'andalousite qui est stable dans le domaine 500-700°C, 2 Kbar, sauf peut-être aux alentours de 700° où une large incertitude subsiste sur la position de la courbe d'équilibre andalousite-sillimanite; on a choisi d'utiliser l'andalousite dans les essais à 700°, 2Kbar et c'est donc ce minéral qui figure dans l'écriture des équilibres correspondants.

III-A-2 Alcalinité (aKOH) des équilibres à 3 phases minérales

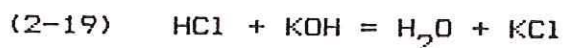
A pression donnée, chacun de ces équilibres peut s'écrire sous la forme d'une relation entre aKOH et T, du type:

$$\Delta G_r(P,T) = - RT \text{Log} a_{\text{KOH}}$$

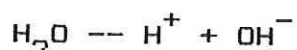
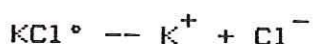
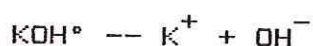
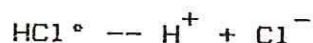
en considérant l'activité de l'eau comme égale à 1. Ces équilibres peuvent donc être représentés par des courbes dans un diagramme (T, aKOH) ou approximativement des droites dans un diagramme (1/T, aKOH). Dans un tel diagramme, l'équilibre (2-8) est représenté par un point car à pression donnée il n'a aucun degré de liberté; ce point sera l'intersection des courbes d'équilibres (2-10), (2-11), (2-12) et (2-13); l'équilibre (2-9) qui ne dépend pas de aKOH sera représenté par une droite 1/T=constante.

Afin de pouvoir calculer mKOH, et les concentrations en complexes Si-H₂O, Si-K, Al-H₂O et Al-K dans la solution en équilibre avec chaque composition possible du système, la position de ces droites dans le diagramme (1/T, aKOH) a été déterminée, à l'aide d'une part des données expérimentales qui concernent certains de ces équilibres et d'autre part des données thermochimiques sur les solides dont nous disposons.

Dans les équilibres qui ont fait l'objet de données expérimentales l'alcalinité a généralement été exprimée comme $a_{\text{KCl}}/a_{\text{HCl}}$: ces deux paramètres sont reliés par l'équilibre:



l'activité de l'eau reste indépendante de la concentration des solutés aux faibles concentrations qui nous intéressent, de telle sorte que à pression et température données $a_{\text{KCl}}/a_{\text{HCl}}$ et a_{KOH} sont deux paramètres équivalents à une constante près. La constante de l'équilibre (2-19) est calculée à l'aide des constantes de dissociation de KCl, HCl, H_2O et KOH dont les valeurs numériques figurent dans le tableau 2-7:



$$\log K_{2-19} = \log K_{\text{KOH}} + \log K_{\text{HCl}} - \log K_{\text{H}_2\text{O}} - \log K_{\text{KCl}}$$

La concentration de KOH reste toujours très petite devant celle de KCl (cf. tableau 2-8) et comme les constantes de dissociation de ces deux électrolytes sont voisines, seul KCl est perceptiblement ionisé. Il est donc raisonnable d'admettre que $m_{\text{KOH}} = m_{\text{KOH}}^\circ = a_{\text{KOH}}$. En revanche m_{KCl}° doit être distingué de m_{KCl} total, et de même pour HCl; le rapport $a_{\text{KCl}}/a_{\text{HCl}}$ sera alors considéré comme voisin de $m_{\text{KCl}}^\circ/m_{\text{HCl}}^\circ$.

* Données expérimentales disponibles

Pour les équilibres (2-10) sanidine- muscovite-quartz, (2- 11) muscovite-andalousite-quartz, et (2-12) feldspath-andalousite-quartz, les rapports $m_{\text{KCl}}/m_{\text{HCl}}$ pour $m_{\text{KCl}}=2m$ en fonction de la température de 400 à 700°C sont connus à 1 et 2 Kbar (données de Shade (1974), partie gauche du tableau 2-8).

Les concentrations de KCl correspondant à une activité donnée de HCl à l'équilibre sanidine-muscovite-quartz ont aussi été mesurées à 2 Kbar de 474°C à 672°C par Gunter et Eugster (1980):

$$\log \frac{m_{KCl}}{m_{HCl}} = \frac{4848}{T} - 3.84 \quad \text{avec} \quad \log m_{HCl}^{\circ} = \frac{1033}{T} - 0.124$$

(correspondant au tampon Ag-AgCl)

* Calcul des activités de KCl/HCl et de KOH en fonction des concentrations mesurées.

Les données disponibles sur les constantes d'ionisation et les coefficients d'activité des ions nécessaires pour évaluer m_{HCl}° et m_{KCl}° sont présentés dans le tableau 2-7. Pour HCl on a choisi les mesures de Franck (1956) bien qu'apparemment elles s'écartent notablement des déterminations réalisées à l'aide du tampon Ag-AgCl, HM par Frantz et Popp (1979), ainsi que ces derniers l'ont signalé. En effet dans les essais de calibration du tampon Ag-AgCl, les concentrations en HCl sont assez élevées (0.1 m) pour que la force ionique de la solution ne soit pas négligeable, et donc que les coefficients d'activité de Cl^{-} et H^{+} s'écartent appréciablement de l'unité; les activités de H^{+} et Cl^{-} et la constante de dissociation de HCl a donc été recalculée à partir des valeurs de $m_{H^{+}}$ et m_{HCl}° proposées par Frantz et Popp en écrivant: $a_{H^{+}} = a_{Cl^{-}} = \gamma_{HCl} m_{H^{+}}$; la force ionique étant inférieure à 0.1, le coefficient d'activité γ_{HCl} se calcule selon la loi de Debye-Huckel (Guggenheim, 1965), les données nécessaires à son évaluation provenant de Helgeson et al. (1980) (tableau 2-7). Les valeurs de $K(HCl)$ ainsi calculées à 400 et 500°C, 2 Kbars (tableau 2-9) sont très proches de celles mesurées par Franck (1956) (tableau 2-9).

Tableau 2-7: valeurs numériques des paramètres dont dépendent les coefficients d'activité ioniques: $\log \gamma = -A \frac{10^3}{1+BI^{0.5}}$ et des constantes de dissociation de KCl, HCl, KOH et H₂O. (mole/kg H₂O)

T	A	B _{HCl}	B _{KCl}	B _{KOH}	ϵ	d _{H₂O}	logK _{KCl}	logK _{HCl}	logK _{KOH}	logK _w
500	1.382	1.98	1.65	1.49	13.75	0.6895	-2.24	-2.48	-1.71	-10.1
600	1.640	1.99	1.65	1.50	10.30	0.5873	-2.55	-3.77	-2.11	-10.7
670	2.217	2.11	1.76	1.59	7.50	0.5223	-2.70	-4.33		
700	2.534	2.17	1.81	1.63	6.54	0.4971	-2.77	-4.57	-2.72	-11.4
	(Helgeson et al, 1981)						(Burnham et al.)		(Ritzert et al., 1965)	(Franck 1956, 1961)
										Quist 1970

Tableau 2-8: mesures de mKCl/mHCl pour les équilibres (2-10), (2-11) et (2-12) (Shade, 1974); calcul de mKCl° et mHCl°

Paragenèse	T (°C)	mHCl	log $\frac{mKCl}{mHCl}$	γ_{KCl}	mKCl°	γ_{HCl}	mHCl°	log $\frac{mKCl}{mHCl}$	mKCl°
Muscovite-quartz	500	0.00514	2.59	0.42	1.7628	0.45	0.00479	2.57	
-sanidine	600	0.03323	1.78	0.39	1.8159	0.42	0.03304	1.74	
	670	0.2520	0.90	0.27	1.7789	0.30	0.2513	0.85	
muscovite-quartz									
-andalousite	600	0.2828	0.85	0.39	1.8159	0.42	0.2812	0.81	
sanidine-quartz									
-andalousite	700	0.2827	0.85	0.25	1.7473	0.26	0.2822	0.79	

Tableau 2-9: Constante de dissociation de HCl (moles/Kg H₂O) à 2 Kbar

T (°C)	Frantz et Popp, 1979			γ_{HCl}	$\log K(\text{HCl})$ $= \frac{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{HCl}}^\circ}$	$\log K(\text{HCl})$ (Franck)
	m_{HCl}°	m_{H^+}	$\log \frac{m_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{HCl}}^\circ}$			
400	0.0145	0.0715	} -0.41	0.62	} -0.84	-0.73
400	0.0145	0.0785		0.61		
472	0.0309	0.0281	-1.59	0.68	-1.93	-2.48
500	(interp. linéaire)		-2.01		-2.31	
527	0.0384	0.0106	} -2.42	0.75	} -2.69	-3.77
527	0.0384	0.0136		0.73		
600						-4.57
700						

Tableau 2-10: mesures de mKCl avec le tampon Ag-AgCl en présence de sanidine-quartz-muscovite (Gunter et Eugster, 1980); calcul de mKCl° et de $\log(m_{\text{KCl}}^\circ/m_{\text{HCl}}^\circ)$

T (°C)	mKCl	m_{HCl}°	mKCl°	γ_{KCl}	$\log \frac{m_{\text{KCl}}^\circ}{m_{\text{HCl}}^\circ}$
600	2.566	0.0493	2.345	0.37	1.66
670	1.2161	0.06036	1.0669	0.31	1.25
700	0.9126	0.06524	0.7824	0.28	1.08

Les données de Shade sont des mesures de $m\text{HCl}$ et de $m\text{KCl}$: les valeurs de $m\text{HCl}^\circ$ et $m\text{KCl}^\circ$ correspondantes ont été calculées en faisant l'approximation que $m\text{Cl}^- = m\text{K}^+$ et en utilisant pour les ions les expressions de coefficients d'activité de Debye-Huckel (cf. tableau 2-7) et $\log(a\text{KCl}/a\text{HCl})$ en a été déduit (tableau 2-8); pour les données de Gunter et Eugster, $m\text{HCl}^\circ$ étant connu il a suffi de calculer $m\text{KCl}^\circ$ (tableau 2-10).

Aucune estimation de densité des solutions de KCl à 600-700°C ne permet d'exprimer concentrations et constantes en unités molaires pour déterminer correctement la distribution des espèces, si bien que cette détermination a dû être effectuée en moles/Kg H_2O ; comme pour des dilutions non infinies cette méthode conduit à surestimer la dissociation, et comme les concentrations des solutions utilisées par Gunter et Eugster sont très élevées (tableau 2-10) jusqu'à 650°, la dissociation de KCl pour ces essais est probablement surestimée et donc le rapport $m\text{KCl}^\circ/m\text{HCl}^\circ$ est sous-estimé jusqu'à 650°C. La valeur à 670°, 1.25, est probablement la meilleure. Tous les essais de Shade sont réalisés avec des solutions 2m: là aussi, l'ionisation est certainement surestimée dans le calcul présenté ici, mais comme les constantes de dissociation de KCl et HCl sont très proches à 500° et 2 Kbar, le rapport $m\text{KCl}^\circ/m\text{HCl}^\circ$ n'est pas sensiblement différent du rapport $m\text{KCl}/m\text{HCl}$ à 500°: c'est ici la valeur à 500°, 2.57 pour l'équilibre quartz-sanidine-muscovite, qui paraît la meilleure. A 600°, où les concentrations des solutions sont voisines dans les deux séries de données (environ 2m: les valeurs de $m\text{KCl}^\circ$ sont sous-estimées), les résultats le sont aussi ce qui autorise à utiliser simultanément les deux jeux de mesures: nous adopterons comme les plus probables les valeurs de $\log(a\text{KCl}/a\text{HCl})$ déterminées à 500°C à partir des données de Shade, à 670°C à partir de celles de Gunter et Eugster. On obtient ainsi:

$$\log \frac{a\text{KCl}}{a\text{HCl}} = \frac{5662}{T} - 4.753 \quad \text{pour l'équilibre (2-9)}$$

Table 2-11 - Energies libres apparentes de formation des minéraux
à P=1 bar et 400 à 700°C, calculées à partir des tables de
Helgeson et al. (1978), sauf pour la leucite (voir texte).

(J/mole)	ΔG_f^* (400°C)	ΔG_f^* (500°C)	ΔG_f^* (600°C)	ΔG_f^* (700°C)	V (cm ³ /mole)
Quartz	-880116	-889328	-889465	-910458	22.688
Andalousite	-2487321	-2510587	-2536161	-2564058	51.53
Sanidine	-3862930	-3908313	-3957532	-4010238	109.08
Albite	-3820616	-3864849	-3912865	-3964325	100.43
Muscovite	-5759476	-5824057	-5894791	-5971147	140.71
Paragonite	-5711569	-5774570	-5843627	-5914220	132.53
Kalsilite		-2106327	-2131424	-2157971	59.89
Néphéline	-2047489	-2072916	-2100492	-2130011	54.16
Corindon	-1602474	-1616607	-1632265	-1649307	25.575
Leucite		-3007447	-3045895	-3086809	88.39

Tableau 2-12: alcalinité de la solution coexistant avec les différentes
associations de trois minéraux dans le système K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O.

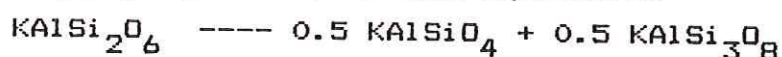
T (°C)	500		600		650		700	
	logaKOH	$\log \frac{a_{KCl}}{a_{HCl}}$	logaKOH	$\log \frac{a_{KCl}}{a_{HCl}}$	logaKOH	$\log \frac{a_{KCl}}{a_{HCl}}$	logaKOH	$\log \frac{a_{KCl}}{a_{HCl}}$
(2-10)	-5.58	2.57	-5.64	1.73	-5.64	1.38	-5.59	1.07
(2-11)	-6.55	1.60	-5.77	1.60				
(2-12)			-5.91	1.46	-5.18	1.84	-4.51	2.15
(2-13)			-5.68	1.69			-5.44	1.25
(2-14)			-5.12	2.25			-4.92	1.74
(2-15)	-3.15	5.00	-3.39	3.98				
(2-16)			-3.55	3.82			-3.36	3.31
(2-17)	-1.77	6.38	-2.92	4.45				
(2-18)	-6.15	2.00	-5.43	1.94			-4.76	1.90

ce qui donne à 600°: 1.73, valeur comparable à celles calculées précédemment.

* Tracé du diagramme (aKOH, 1/T) (fig. 2-11)

L'équation de la courbe (2-10) vient donc d'être déterminée; les positions des autres courbes en découlent par l'intermédiaire des données thermochimiques sur les solides de Helgeson et al. (1978) (tableau 2-11).

Ces tables ne contiennent pas de données pour la leucite; selon les valeurs proposées par Robie et al. (1978), la température d'équilibre leucite-kalsilite-sanidine à 2 Kbar serait inférieure à 25°C: ce résultat est contredit par les données expérimentales de Scarfe et al. (1966) qui proposent pour cet équilibre:



leucite kalsilite sanidine

la relation suivante entre P et T: $T(^{\circ}\text{C}) = 490 + 30 P(\text{Kbar})$

Nous avons utilisé cette relation pour calculer des valeurs de l'énergie libre de formation de la leucite, à l'aide des données thermochimiques de Helgeson et al. pour la sanidine et la kalsilite: à T et P° correspondant à l'équilibre, l'énergie libre apparente de formation de la leucite est donnée par:

$$\Delta G_{\text{leucite}}^f(T, P^{\circ}) = -0.5 (\Delta G_{\text{sanidine}}^f(T, P^{\circ}) - \Delta G_{\text{kalsilite}}^f(T, P^{\circ}))$$

$$\Delta G_{\text{leucite}}^f(T, P) = \Delta G_{\text{leucite}}^f(T, P^{\circ}) + (P - P^{\circ}) V_{\text{leucite}}$$

Le volume molaire de la leucite figure dans les tables de Robie et al. (1978). Les valeurs ainsi calculées de l'énergie libre molaire apparente de formation de la leucite ainsi que toutes les données thermochimiques sur les solides utilisées figurent dans le tableau 2-11.

Les valeurs de $\log(a\text{KCl}/a\text{HCl})$ et celles de $\log a\text{KOH}$ à 500,

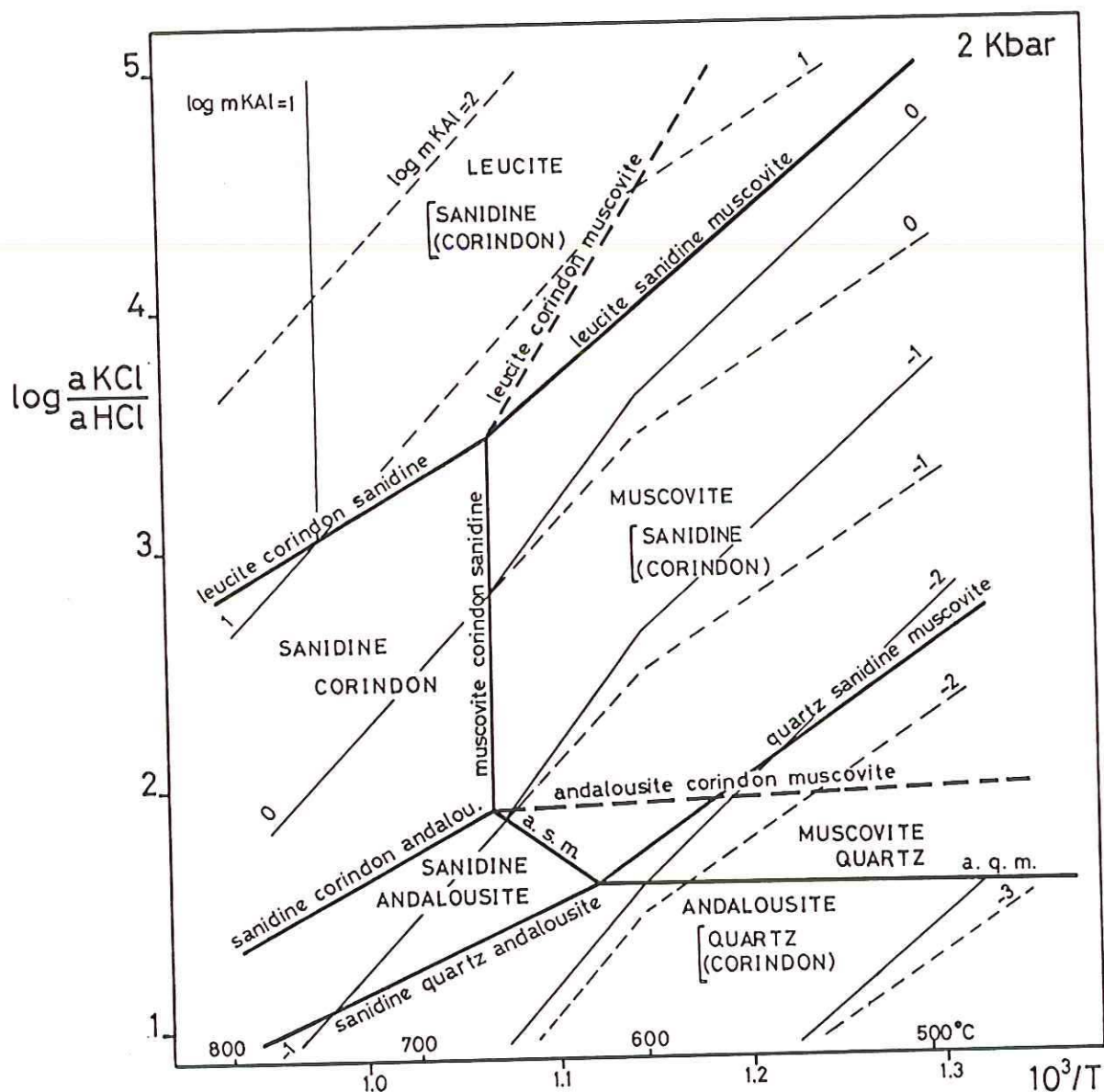


Figure 2-11 - Diagramme Alcalinité ($\log a_{\text{KCl}}/a_{\text{HCl}}$) - Température dans le système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-H}_2\text{O-HCl}$, pour $P=\text{PH}_2\text{O}=2$ Kbar.

- en trait gras, la position des équilibres à trois phases solides.
- en trait fin, le logarithme de la concentration du fluide en complexe alumino-alcalin, $m\text{KAl}$ ($\text{mole} \cdot 10^{-3}/\text{Kg H}_2\text{O}$).

Les tiretés et les parenthèses sont relatifs aux systèmes comportant le corindon, et les traits pleins aux systèmes sans corindon, dans les domaines où deux associations de minéraux différentes peuvent exister.

600 et 700°C pour chacune des réactions sont portées tableau 2-12 et figure 2-11.

III A 3. Calcul de $mAl(OH)_3$ et $mSi(OH)_4$

Dans la solution en équilibre avec l'un des assemblages de minéraux possibles, la quantité de complexe $Al(OH)_3$ correspond à l'équilibre: $0.5 Al_2O_3 + 1.5 H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3$ (2-20) qui s'exprime par: $\Delta G_r^\circ(2-20) = -RT \log aAl(OH)_3 + 0.5 RT \log aAl_2O_3$ ($aH_2O=1$)

Lorsque le corindon est présent, $aAl_2O_3=1$, et $aAl(OH)_3$ qui est supposé voisin de $mAl(OH)_3$ correspond à la solubilité du corindon dans l'eau: $\Delta G_r^\circ(2-20) = -RT \log s_{\text{corindon}}$

En l'absence de corindon, $mAl(OH)_3$ est donné par la même relation:

$$RT \log mAl(OH)_3 = -\Delta G_r^\circ(2-20) + 0.5 RT \log aAl_2O_3$$

$$\text{D'où: } \log mAl(OH)_3 = \log s_{\text{corindon}} + 0.5 \log aAl_2O_3 \quad (2-21)$$

$$\text{De même: } \log mSi(OH)_4 = \log s_{\text{quartz}} + \log aSiO_2$$

$RT \log aSiO_2$, par exemple, est par définition la différence entre le potentiel chimique de la silice dans l'assemblage considéré, μ_{SiO_2} , et celui correspondant au quartz, $\mu_{SiO_2}^\circ$:

$$\mu_{SiO_2} - \mu_{SiO_2}^\circ = RT \log aSiO_2$$

Dans le cas général, $RT \log aSiO_2$ est donc une somme algébrique de 1 à 4 termes connus avec la précision des énergies libres de formation de Gibbs, rarement inférieure à 2 Kjoule, c'est-à-dire que $\log aSiO_2$ ainsi calculé peut comporter une incertitude de l'ordre de 0.4 ce qui correspond à un facteur 2.5 sur $mSi(OH)_4$ (et sur $mAl(OH)_3$).

Les valeurs de $0.5 \log aAl_2O_3$ et $\log aSiO_2$ ainsi que $mAl(OH)_3$ et $mSi(OH)_4$ ont été ainsi calculées pour les équilibres (2-10) à (2-18) à 500, 600, 650 et 700° (tableaux 2-13 et 2-14). On peut comparer le calcul de $mSi(OH)_4$ à l'équilibre corindon-andalousite à 500° et 2 Kbar avec une mesure de cette grandeur réalisée par Hemley et al. (1980) par analyse chimique de la

Tableau 2-13: activité de Al_2O_3 pour les équilibres (2-10) à (2-18)

Phases minérales	quartz andalousite	corindon	muscovite sanidine
Courbe n°	(2-11) et (2-13)	(2-14) (2-16) (2-17) (2-18)	(2-10) (2-12) (2-15)
$\mu_{Al_2O_3} - \mu_{Al_2O_3}^*$	$G_{andal}^* - G_{quartz}^* - G_{corindon}^*$	$G_{corindon}^* - G_{corindon}^*$	$G_{musc}^* - G_{sanid}^* - G_{H_2O}^* - G_{corindon}^*$
$\frac{1}{2} \log a_{Al_2O_3}$	500° -0.135 600° -0.113 650° 700° -0.048	0 0 0 0	-0.458 -0.158 -0.031
mAl(OH) ₃ millimole /Kg H ₂ O	500° 1.5 600° 1.5 650° 700° 1.8	2 2 2 2	0.7 1.4 1.9

Tableau 2-14: activité de SiO_2 pour les équilibres (2-10) à (2-18)

Phases minérales	quartz	andalousite corindon	muscovite sanidine andalousite	leucite sanidine	leucite muscovite corindon
Courbe n°	(2-10) (2-11) (2-13)	(2-14) (2-18)	(2-12)	(2-15) (2-16)	(2-17)
$\mu_{SiO_2} - \mu_{SiO_2}^*$	$G_{quartz}^* - G_{quartz}^*$	$G_{andal}^* - G_{corin}^* - G_{quartz}^*$	$G_{sanid}^* - G_{anda}^* - G_{musc}^* + G_{H_2O}^* - G_{quartz}^*$	$G_{sanid}^* - G_{leuc}^* - G_{quartz}^*$	$G_{musc}^* - G_{corin}^* - G_{leuc}^* - G_{H_2O}^* - G_{quartz}^*$
$\log a_{SiO_2}$	500° 0 600° 0 650° 0 700° 0	-0.270 -0.226 -0.196	-0.148	-0.889 -0.699 -0.533	-1.807 -1.015
mSi(OH) ₄ millimole /Kg H ₂ O	500° 68.5 600° 120.7 650° 135.7 700° 159.6	36.7 71.7 83.6 101.7	96.5	8.8 24.1 33.8 46.8	1.07 11.7 18.6

solution aqueuse coexistant avec andalousite et corindon: cette solution contenait 0.033m SiO_2 ce qui correspond à $\log a_{\text{SiO}_2} = -0.36$, alors que les valeurs calculées sont 0.042m et $\log a_{\text{SiO}_2} = -0.27$.

Cette différence est bien en-deçà de l'incertitude qui vient d'être évaluée; d'autres points de comparaison seraient nécessaires pour réduire l'intervalle d'erreur présumé, et dans tous les cas même avec des données extrêmement précises sur les solides, les concentrations en solution ne pourraient pas être déterminées avec une bonne précision à cause de l'ordre de grandeur de ces concentrations en solution.

III A 4. Calcul de la concentration en complexes alcalins

a. complexe $\text{KAlO}(\text{OH})_2$

D'après les résultats obtenus au chapitre II-C, la concentration en complexe $\text{KAlO}(\text{OH})_2$, notée m_{KAl} , est reliée à $m_{\text{Al}(\text{OH})_3}$ et à m_{KOH} par la relation:

$$\log m_{\text{KAl}} = \log K_6(T) + \log m_{\text{KOH}} + \log m_{\text{Al}(\text{OH})_3} \quad (2-22)$$

Cette relation a été établie dans un domaine de concentrations où on peut confondre activités et concentrations:

$$\log m_{\text{KAl}} = \log K_6(T) + \log a_{\text{KOH}} + \log a_{\text{Al}(\text{OH})_3} \quad (2-22 \text{ bis})$$

$\log m_{\text{KAl}}$ s'exprime en utilisant la relation (2-7) et la relation (2-21):

$$\log m_{\text{KAl}} = \log A + \log a_{\text{KOH}} + \frac{1}{2} \log a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (2-23)$$

avec $\log A = 0.89$ à 500°C , 0.89 à 600°C , 1.19 à 700°C ; pour 650°C , on a utilisé l'interpolation linéaire en $1/T$: 1.02. Les valeurs de $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ du tableau 2-13 permettent alors de calculer m_{KAl} pour les équilibres à trois minéraux (2-10) à (2-18) (tableau 2-15).

Il est aussi intéressant de calculer m_{KAl} dans les domaines à deux phases solides, particulièrement dans le domaine leucite-sanidine qui est un de ceux que l'on

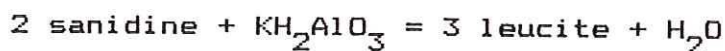
Table 2-15: Concentrations de la solution en composés $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Si}(\text{OH})_4$
 et en complexes K-Al et K-Si, exprimées en atome-gramme. 10^{-3} Si
 ou Al par Kg H_2O .

Courbe n°	(2-10)	(2-11)	(2-12)	(2-13)	(2-14)	(2-15)	(2-16)	(2-17)	(2-18)
500°C									
m KOH	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$				0.71		16.98	$7 \cdot 10^{-4}$
mAl(OH) ₃	0.7	1.5				0.7		2	2
m K-Al	$7 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$				1.9		132	10^{-3}
mSi(OH) ₄	68.5	68.5				8.8		1.07	36.7
m K-Si	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$				0.16		0.46	$7 \cdot 10^{-4}$
600°C									
m KOH	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$		$2 \cdot 10^{-3}$		0.41		1.20	$4 \cdot 10^{-3}$
mAl(OH) ₃	1.4	1.5		1.5		1.4		2	2
m K-Al	10^{-3}	10^{-3}		10^{-3}		2.2		9.3	$3 \cdot 10^{-2}$
mSi(OH) ₄	120.7	120.7		120.7		24.1		11.7	71.7
m K-Si	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$		$3 \cdot 10^{-3}$		0.10		0.14	$3 \cdot 10^{-3}$
650°C									
m KOH			$7 \cdot 10^{-3}$						
mAl(OH) ₃			1.9						
m K-Al			0.06						
mSi(OH) ₄			96.5						
m K-Si			$5 \cdot 10^{-3}$						
700°C									
m KOH				$4 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}		0.44	0.017	
mAl(OH) ₃				1.59	2		2	2	
m K-Al				$5 \cdot 10^{-3}$	0.19		6.9	0.27	
mSi(OH) ₄				159.6	101.7		46.8	101.7	
m K-Si				$3 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$		0.10	10^{-3}	

obtient au cours des essais de solubilité de sanidine dans l'eau (Spengler, 1965) et des essais de solubilité de la leucite dans l'eau (Adcock et MacKenzie, 1981) afin de comparer ces données expérimentales avec le calcul. On va donc tracer sur le diagramme (a_{KOH} , $1/T$) des courbes d'isoteneurs en complexe KA1 : dans toutes les zones, m_{KA1} peut être calculé à l'aide de l'expression (2-23), sauf dans les domaines leucite-sanidine, quartz-muscovite et sanidine-andalousite où l'activité de l'alumine, non tamponnée par les deux minéraux présents, varie avec a_{KOH} . Il reste donc à exprimer l'activité de l'alumine en fonction de a_{KOH} dans ces trois domaines puis à en déduire m_{KA1} par la relation (2-23).

* m_{KA1} dans le domaine sanidine-leucite

A l'équilibre leucite-sanidine, l'activité du complexe KA1 est définie par la réaction:

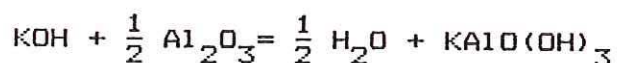


dont la condition d'équilibre est: $\Delta G_r^\circ = RT \log a_{\text{KA1}}$ (2-24)

$$(\text{avec } \Delta G_r^\circ = 3 G_{\text{leucite}}^\circ + G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - 2 G_{\text{sanidine}}^\circ - G_{\text{KH}_2\text{AlO}_3}^\circ)$$

c'est-à-dire que a_{KA1} est fixé indépendamment de l'activité de KOH . Cette propriété permettra de comparer les données de solubilité de la sanidine (qui en se dissolvant dans l'eau produit de la leucite) avec la concentration calculée en complexe KA1 bien que l'activité de l'alumine ne soit pas définie par l'association leucite-sanidine.

Pour calculer m_{KA1} à partir de 2-24, il faut exprimer $G_{\text{KA1O(OH)}_3}^\circ$. La réaction de complexation:



a pour constante d'équilibre A (cf. relation 2-23): $\Delta G_r^\circ = -RT \log A$

$$\text{d'où: } G_{\text{KA1O(OH)}_3}^\circ = -RT \log A + \frac{1}{2} G_{\text{corindon}}^\circ + (G_{\text{KOH aq.}}^\circ - \frac{1}{2} G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ)$$

La relation 2-24 devient donc:

$$\log m_{KAl} = \log A + \frac{1}{RT} (3G^{\circ}_{\text{leucite}} - 2G^{\circ}_{\text{sanidine}} - G^{\circ}_{\text{KOH}} + \frac{1}{2} G^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2} G^{\circ}_{\text{corin.}})$$

Or $G^{\circ}_{\text{KOH}_{\text{aq}}} - 0.5G^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}$ se déduit de l'équilibre (13) par exemple:

$$\begin{aligned} 2.5G^{\circ}_{\text{quartz}} + 0.5G^{\circ}_{\text{andal.}} + G^{\circ}_{\text{KOH}_{\text{aq}}} - 0.5 G^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} - G^{\circ}_{\text{sanid.}} &= -RT \log K_{13} \\ &= -RT \log a_{\text{KOH}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ce qui donne: } G^{\circ}_{\text{KOH}_{\text{aq}}} - 0.5G^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} &= -337109 \text{ J à } 500^{\circ}\text{C, 2 Kbar} \\ &= -340565 \text{ J à } 600^{\circ}\text{C, 2 Kbar} \\ &= -346087 \text{ J à } 700^{\circ}\text{C, 2 Kbar} \end{aligned}$$

Les valeurs de $\log m_{KAl}$ ainsi calculées situent la position des droites verticales d'isoteneurs en complexe KAl dans le domaine sanidine-leucite (fig. 2-11).

* mKAl en présence de quartz-muscovite

Un calcul analogue à ce qui précède conduit à l'expression suivante de mKAl:

$$\begin{aligned} \log m_{KAl} &= \frac{1}{6RT} (2G^{\circ}_{\text{muscov.}} - 6G^{\circ}_{\text{quartz}} - G^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} - 3G^{\circ}_{\text{corin.}} - 2G^{\circ}_{\text{KOH}}) \\ &+ A + 0.667 \log a_{\text{KOH}} \end{aligned} \quad (2-25)$$

* mKAl en présence de sanidine-andalousite

$$\begin{aligned} \log m_{KAl} &= \frac{1}{RT} (0.6G^{\circ}_{\text{andal.}} - 0.2G^{\circ}_{\text{sanid.}} - 0.5G^{\circ}_{\text{corin.}} + 0.2G^{\circ}_{\text{KOH}} - 0.1G^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}) \\ &+ A + 1.2 \log a_{\text{KOH}} \end{aligned} \quad (2-26)$$

Les relations (2-23) à (2-26) permettent de tracer des courbes d'isoconcentrations en complexe K-Al sur le diagramme (2-11).

b. Complexe silico-alcalin.

La concentration en complexe silico-alcalin s'exprime en fonction de $a\text{SiO}_2$ et de $a\text{KOH}$, par l'intermédiaire des réactions (2-4) et (2-5):

$$\log m \text{KSi}_2\text{O}_2(\text{OH})_5 = \log K4 + \log a\text{KOH} + \log (0.5 m\text{Si}(\text{OH})_4)$$

$$\log m\text{K}_2\text{Si}_6\text{O}_7(\text{OH})_{12} = \log K5 + 2 \log a\text{KOH} + 3 \log (0.5 m\text{Si}(\text{OH})_4)$$

Les valeurs de K4 et K5 (paragraphe I-C) sont telles que pour toutes les valeurs de aKOH rencontrées, la complexation (2-5) reste négligeable devant la complexation (2-4). La concentration en "silice complexée", notée mKSi et exprimée en atomes-gramme Si par Kg d'eau, est donc pratiquement donnée par:

$$m\text{KSi} = K4 \cdot a\text{KOH} \cdot m\text{Si}(\text{OH})_4 \quad (2-27)$$

Les valeurs de $m\text{Si}(\text{OH})_4$ et mKSi pour les équilibres (2-10) à (2-18), calculées à l'aide de la relation (2-27) et du tableau 2-14, vont servir de points de comparaison avec les mesures de concentration en Si des solutions équilibrées expérimentalement avec certaines des associations de minéraux de la figure 2-11.

Les valeurs calculées de $m\text{Si}(\text{OH})_4$ et mKSi sont indiquées dans le tableau 2-15.

Remarques sur l'utilisation des informations fournies par ces données:

* la quantité de complexe silico-alcalin calculée est toujours d'au moins un ordre de grandeur inférieure à celle de $\text{Si}(\text{OH})_4$; la précision du calcul de $m\text{Si}(\text{OH})_4$ n'est certainement pas meilleure que 20 pour cent et celle de la mesure de la concentration en silice de la solution est du même ordre: l'exactitude du calcul de la concentration en complexe ne peut donc pas être testée; du fait que les concentrations mesurées ne sont jamais supérieures aux concentrations calculées on peut seulement déduire que le complexe silico-alcalin est comme prévu quantitativement négligeable dans tout le domaine étudié. La concentration en Si est donc pratiquement égale à $m\text{Si}(\text{OH})_4$.

* la détermination de la quantité de complexe KAl

repose sur trois facteurs: (1) l'activité de l'alumine dont la détermination dépend des données thermochimiques sur les solides: pour le feldspath, se pose le problème de l'état structural plus celui de la composition; pour la leucite, on ne sait pas la fiabilité du calcul de l'énergie libre de formation. (2) la détermination de a_{KOH} qui dépend des données sur les solides et aussi du calcul indirect de l'équilibre entre $\text{KOH} + \text{HCl}$ et $\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$. (3) la constante de la réaction de complexation de l'alumine par les alcalins, qui est très bien connue. La relation 2-23 montre que la solubilité du corindon dans l'eau, point qui reste problématique, n'a pratiquement pas d'influence sur la quantité de complexe formé, mais seulement sur $m\text{Al}(\text{OH})_3$.

III B Mesures

En un certain nombre de points des courbes (2-10) à (2-18) on a réalisé expérimentalement l'équilibre à partir d'une solution H_2O ou $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{KCl}$ mise au contact des minéraux correspondant à l'équilibre étudié; après essai la solution a été analysée pour Si, Al, K, et le cas échéant Na.

III B 1. Technique expérimentale.

* Les essais consistent à placer les trois minéraux ou deux des trois minéraux caractéristiques de la réaction étudiée (minéraux naturels, en fragments millimétriques) dans une capsule en or percée de petits trous; cette capsule est placée dans un tube en or qui contient environ 3 ml de la solution.

Les minéraux utilisés: leucite, muscovite, andalousite (fournis par le Royal Ontario Museum de Toronto), quartz et adulaire, ont été analysés à la microsonde électronique

Tableau 2-16 - Composition des minéraux utilisés dans les essais de solubilité.

	Si	Al	Na	K	Fe (FeO)	Mg	Ca	Ti	F	OH
Muscovite (a)	45.10	33.24	0.56	10.37	3.67	0.97	0.01	0.27	1.75	4.39
(b)	6.12	5.33	0.15	1.79	0.37 (Fe ³⁺)	0.20	0.00	0.03	0.75	1.99
Andalousite	36.92	62.95	0.00	0.02	0.25	0.02	0.01			
(b)	1.00	2.00			0.01					
Leucite (a)	54.76	23.28	0.08	21.92	0.23	0.01	0.00	0.01		
(b)	1.99	1.00	0.01	1.01	0.01	0.00	0.00	0.00		
Adulaire (a)	64.75	18.80	1.26	15.15	0.01	0.01	0.05			
(b)	2.98	1.02	0.11	0.89	0.00	0.00	0.00			

(a): poids % d'oxydes

(b): nombre d'atomes, calculé sur la base de 44 valences cationiques pour la muscovite.

Tableau 2-17 - Composition de la solution en équilibre avec diverses associations de trois minéraux: caractérisation des phases fluide et solides avant et après essai.

solution								solides		T	essai
avant essai				après essai						°C	n°
masse (g)	mKCl mole /Kg H2O	mHCl 10 ⁻³ m/Kg H2O	mSi mole.10 ⁻³ v- mole.10 ⁻³ /Kg H2O	mAl	mK	mNa	masse de soluté (mg)	perte de masse (mg)	nature des solides présents (*: formé pendant l'essai)		
3.112	.0427	.572	93	0.91					quartz-andalous. -muscovite*	600	50
3.056	.0435	0	78	1.6					quartz-andalous. -muscovite*	500	52
2.134	.4018	6.43	129	1.9					quartz-andalous. -muscovite*	600	60
2.538	.0435	0	57	1.8					andalousite- -corindon- -muscovite*	700 350	61
2.580	.3190	7.90	130	1.6					quartz-andalous. -sanidine*	700	62
2.767	.0435	0	164	1.1					quartz-andalous. -sanidine*	700	64
2.898	.0435	0	71.7	1.1					corindon-andalous. -muscovite*	700	65
3.101	.0435	0	12.6	12.5					leucite-muscovite - corindon	600	68
3.232	0	0	90	1.01	0.78	0.32	17.7		quartz-sanidine -muscovite	600	103
2.093	0	0	107	1.49	1.25	0.43	13.8	15.7	quartz-sanidine -muscovite	600	176
2.145	0	0	26.6	10.3	10.1	1.32	5.8	7.3	leucite-corindon -sanidine	700	177 bis
2.117	0	0	57.6	2.70	2.64	0.37	7.9		corindon-sanidine -andalousite	700	178
2.170	0	0	48.8	4.42	3.51	0.91	7.4	8.9	corindon-sanidine -andalousite	700	178 bis
2.538	0	0	135	0.93	0.68	0.34	20.8	26.4	sanidine-quartz -andalousite	700	179
2.371	0	0	28.3	5.30	3.52	0.80	5.1	7.8	sanidine-muscovi. -andalousite	685 650	180

(tableau 2-16).

La solution est soit de l'eau pure, soit une solution contenant KCl et HCl dans un rapport voisin de celui qui a été calculé comme correspondant à l'équilibre étudié; dans ce cas, la concentration totale en chlorures est environ 0.5m dans certains essais, 0.05m dans d'autres (voir tableau 2-17).

Le tube scellé est ensuite soumis aux conditions physiques désirées dans un autoclave à chauffage interne, comme pour les essais de solubilité du corindon. En raison de la plus faible alcalinité des solutions, les durées des essais ont été nettement plus longues, de l'ordre de 5 à 10 jours selon la température. Les mesures de solubilité de feldspaths effectuées dans le même type d'appareillage par Spengler (1965) et Davis (1972) et celles de quartz (Anderson et Burnham 1965) ont montré que l'équilibre était atteint au bout de 48 heures à 500°C.

La trempe par arrêt de chauffage dure 7 à 8 minutes; puis le tube est placé quelques minutes dans une cuve à ultrasons pour éviter l'adhérence des produits de trempe sur les parois. La capsule contenant les minéraux est extraite du tube et rincée avec de l'eau qui est récupérée dans un creuset de platine avec le contenu du tube; les rincages répétés représentent environ 20 ml d'eau; le résidu sec de soluté contenu dans le creuset pèse généralement 10 à 20 mg.

* La solution ainsi récupérée est analysée par spectrométrie ICP. A cet effet il est nécessaire de mettre en solution les produits de récupération. Ce résultat est obtenu par fusion avec du métaborate de lithium, puis reprise du culot par un acide dilué (méthode décrite par Suhr et Ingamells, 1966).

Environ 100mg de métaborate de lithium purifié sont ajoutés

dans le creuset de platine, où ils se dissolvent en grande partie. Le creuset est alors couvert et placé dans une étuve tiède jusqu'à évaporation complète de son contenu. On assure ainsi un mélange parfait entre le métaborate et le soluté silicaté. Ce mélange est chauffé jusqu'à 500° très progressivement car une très forte augmentation de volume accompagne la déshydratation du métaborate de lithium vers cette température. Puis la fusion est effectuée sur un bec Mekker, jusqu'à ce que le mélange soit bien homogène. Le creuset refroidit quelques secondes puis on y verse environ 8 ml d'acide (chlorhydrique ou sulfurique) à 6 pour cent; un agitateur magnétique permet de faire passer le verre en solution très rapidement. La solution est alors récupérée dans un flacon de polyéthylène taré, le creuset ayant été bien rincé avec l'acide dilué. Une pesée du flacon indique la quantité de solution dans laquelle est dissoute la totalité du soluté récupéré après essai: généralement, il s'agit de 15 à 20g de solution.

Des étalons ont été préparés à partir de minéraux naturels de composition connue, ou de gels, selon la même méthode. Ils ont été analysés en même temps que les échantillons, en utilisant les standards du commerce, et les résultats de ces analyses sont en bon accord avec les compositions des étalons.

Les analyses ont pour la plupart été effectuées sur le spectromètre ICP du département de Chimie de l'Université de Toronto. Quelques unes ont été faites sur celui du département de géologie de King's College à Londres; le sodium et le potassium ont été dosés par photométrie de flamme.

III B 2. Résultats.

Les données de remplissage des tubes, conditions

physiques des essais et composition des solutions après essai sont présentés dans le tableau 2-17. Pour les essais dont la solution est chlorurée, la concentration en potassium après essai n'a pu être mesurée (à cause de la méthode de fusion qui provoque une importante perte de KCl) et coïncide pratiquement avec celle mise initialement dans la solution: elle ne peut être sensiblement modifiée par la quantité de potassium passée en solution au cours de l'essai, de plusieurs ordres de grandeur inférieure à la concentration en KCl.

* Phases solides formées au cours des essais.

Dans les essais où deux seulement des trois minéraux de l'équilibre étudié ont été placés dans la capsule, la présence du troisième après essai a été vérifiée par examen et analyse semi-quantitative au microscope électronique à balayage. Le minéral formé au cours de l'essai est indiqué par un astérisque dans le tableau 2-17.

Après essai les cristaux d'adulaire montrent le même spectre de diffraction X qu'au départ, ce qui n'exclut pas qu'un faible volume à la surface des cristaux puisse avoir acquis une structure désordonnée au cours des essais. D'un point de vue quantitatif, en ce qui concerne la solution, ce problème est sans importance (cf III C 1).

Les essais 61 et 65 ont montré la particularité suivante: à 700°C, à partir de corindon et andalousite, c'est la muscovite et non la sanidine qui a cristallisé, alors que calcul et données expérimentales s'accordent à indiquer que la muscovite n'est plus stable dès 660°. L'essai 61 ayant subi une "trempe" lente jusqu'à 350°C par suite d'un arrêt de chauffage d'une partie du four, il se peut que la muscovite observée se soit formée à une température inférieure à 700°C; mais l'essai 65 a subi une trempe normale. L'hypothèse la plus plausible est que la muscovite

a cristallisé pendant la montée en température de l'autoclave, puis est restée métastable. Ces essais sont traités comme des équilibres métastables à 700°C entre solution et andalousite-corindon-muscovite.

Dans tous les autres essais, le minéral formé est conforme aux prévisions.

* Equilibre, précision et reproductibilité.

Le fait que le minéral attendu soit effectivement présent n'indique pas que l'équilibre est parfaitement réalisé; cependant on a toujours mis initialement une solution dont le rapport KCl/HCl est proche de celui correspondant à l'équilibre étudié, de sorte que seule une très petite quantité de nouveau minéral ait à cristalliser. L'observation de cette petite quantité indique ainsi que l'équilibre n'est pas loin d'être atteint; de plus, en présence de KOH on a observé au cours de essais de solubilité tant du corindon que du quartz, que l'équilibre était atteint très rapidement, en quelques heures. Il n'y a donc guère de doutes sur la réalisation de l'équilibre dans les essais à haute alcalinité caractérisés par la présence des complexes qui nous intéressent. Les essais à moyenne alcalinité ont montré une dispersion des résultats plus grande, et il est certain que l'équilibre ne peut pas être considéré comme parfaitement réalisé. En milieu à tendance acide c'est-à-dire principalement en présence de quartz, où l'équilibre peut être plus long à atteindre, il suffit de comparer mSi mesuré avec la solubilité du quartz qui est très bien connue: la coïncidence des deux chiffres est toujours correcte compte tenu de l'incertitude sur la mesure.

La précision des mesures est difficile à évaluer: en ce qui concerne l'analyse, seules les très faibles concentrations en K et éventuellement Al sont entachées

d'une incertitude supérieure à 5 pour cent. C'est à la récupération de la solution qu'intervient le principal facteur d'incertitude, dont une estimation est fournie par la comparaison entre la diminution de masse des solides au cours de l'essai et la masse des oxydes de Si, K, Na, Al, mesurée dans la solution récupérée (pour les essais sans muscovite): ces grandeurs sont indiquées dans le tableau 2-17; la différence peut atteindre 50 pour cent, mais en moyenne elle est plutôt de 15 à 20 pour cent; il semble raisonnable d'assigner une précision de 25 pour cent aux concentrations élevées et de 50 pour cent aux plus faibles. La reproductibilité des essais est cohérente avec ce chiffre.

En conclusion, ces mesures sont avant tout des ordres de grandeur, utiles cependant car elles sont plus précises que les calculs de concentration des espèces qui viennent d'être présentés.

III C Comparaison entre calcul et mesures.

Le tableau 2-18 présente pour chaque équilibre étudié, la composition mesurée de la solution ainsi qu'une composition calculée de la manière suivante:

$$- m_{Si} = m_{Si(OH)_4} + m_{KSi} \text{ (voir tableau 2-15).}$$

$$- m_{Al} = m_{Al(OH)_3} + m_{KAl} \text{ (tableau 2-15).}$$

- $m_K = a_{KOH} + 0.5 m_{KSi} + m_{KAl}$ (tableau 2-12 pour a_{KOH} ; $0.5m_{KSi}$ correspond à l'hypothèse de la stoechiométrie KSi_2 pour ce complexe). En l'absence de chlorure de potassium, KOH est partiellement dissocié et a_{KOH} ne peut pas être confondu avec $m_{KOH} = m_{KOH^0} + m_{K^+}$. La constante de dissociation de KOH (tableau 2-7) permet d'évaluer le rapport m_{K^+}/m_{KOH^0} .

Tableau 2-18 - Comparaison entre les concentrations en Al et Si calculées et les concentrations mesurées.

solides	T °C	composition de la solution (mole.10 ⁻³ /Kg H ₂ O)						Référence mesures
		mAl cal	mAl mes	mSi cal	mSi mes	mK calc.	mK mes.	
muscovite-quartz -sanidine (2-10)	600	1.4	1.0 1.5 1.7	121	90 107 122	0.014	0.78 1.25 1.42	103 176 "corr.
muscovite-quartz -andalous. (2-11)	500	1.5 (1.04)	1.6	68.5	77.7	0.0007 (0.004)		52
muscovite-quartz -andalous. (2-11)	600	1.5 (1.11)	0.9 1.9	121	93.3 129	0.013 (0.025)		50 60
muscovite-sanid. -andalous. (2-12)	650	2.0 (2.4)	5.3	97 (48)	28.3	0.069 (0.57)	3.52	180
quartz-sanidine -andalous. (2-13)	700	1.8 (1.3)	0.93 1.2 1.5 1.1	160	135 171 130 164	0.055 (0.076)	0.68 0.86	179 "corr. 62 64
corindon-sanidi. -andalous. (2-14)	700	2.2 (3.5)	2.70 4.42 5.39	102 (51)	57.6 48.8 59.5	0.20 (1.58)	2.64 3.51 4.27	178 178bis "corr.
leucite-sanidine -muscovite (2-15)	500	2.6	7.8 4.2	9.0	28.2 8.8	2.69	8.3 3.8	Morey Adcock
leucite-sanidine -muscovite (2-15)	600	3.6		24.2		2.66		
leucite-corindon -sanidine (2-16)	700	8.9	10.3 13.2	46.9	26.6 34.1	7.39	10.1 12.9	177bis "corr.
leucite-corindon -muscovite (2-17)	500	134		1.5		149		
leucite-corindon -muscovite (2-17)	600	11.3	12.5	11.8	12.6	10.5		68
andalous.-corin. -muscovite (2-18)	700	2.3 (4.4)	1.8 1.1	102 (51)	57 71.7	0.29 (2.34)		61 65

Les chiffres entre parenthèses sont relatifs au ΔG° de formation de l'andalousite corrigé (voir texte III C)

Pour tous les équilibres étudiés sauf 2-15, 2-16 et 2-17, a_{KOH} est assez petit pour que m_{KOH}° soit négligeable devant m_{K^+} . Le coefficient d'activité calculé selon la loi de Debye-Huckel permet alors de déterminer $m_{\text{KOH}} = m_{\text{K}^+} = a_{\text{KOH}}/\gamma_{\text{HCl}}$. Ce coefficient d'activité n'est pas inférieur à 0.9 pour les équilibres envisagés; a_{KOH} est donc une approximation acceptable de m_{KOH} . (Ce calcul suppose que la solution ne contient pas d'ions autres que K^+ et OH^- issus de la dissociation de KOH ; cette hypothèse pourrait tout-à-fait n'être pas vérifiée). Pour les équilibres 15, 16, 17 où a_{KOH} est relativement grand, KOH est seulement partiellement dissocié. Le calcul de m_{KOH} soulève des difficultés et nous ferons la même approximation $a_{\text{KOH}} = m_{\text{KOH}}$.

On a reporté dans le tableau 2-18 quelques données de solubilité de feldspath potassique et de leucite extraites du tableau 2-19, en leur attribuant un équilibre avec une association minérale-tampon. Le tableau 2-19 rassemble les données de "solubilité" dans l'eau de feldspath potassique et de leucite actuellement disponibles et indique les minéraux identifiés par les auteurs après essai. Afin de pouvoir comparer ces données avec nos calculs, nous avons tenté de déterminer la ou les phases solides formées au cours de ces essais de solubilité en trop petite quantité pour avoir été décelées mais dont la présence est essentielle pour déterminer l'alcalinité de la solution. Dans ce but, la composition du soluté en fractions molaires a été portée sur un diagramme SiO_2 , $0.5\text{Al}_2\text{O}_3$, $0.5\text{K}_2\text{O}$, ainsi que le ou les minéraux identifiés (figures 2-12); la composition du solide après essai se situe sur la ligne qui joint la composition du solide avant essai et la composition du soluté; cette information suffit en principe pour déterminer l'association tampon.

Les mesures pour lesquelles on dispose simultanément de l'évaluation de la quantité de solide dissous et de la

Tableau 2-19 - Solubilités de la sanidine, de l'albite et de la leucite dans l'eau.

Référence	P Kb	T °C	solides présents	composition du fluide, mole.10 ⁻³ /Kg H2O				
				mSi	mAl	mK	mNa	pH
Morey et Hesselgesser, 1951	1	500	microcline	8.5	2.5	2.6		
	2	500	microcline	28.2	7.8	8.3		
Spengler, 1965	2	845	leucite-sanidine	77	3.9	8.6		
	5	830	muscovite-sanidine	434	122	106		
	2.8	838	sanidine	113	19.8	21.5		
	2.9	850	sanidine	116	23.7	19.3		
	3.5	848	sanidine	177	37.8	32.4		
	3.5	842	sanidine	140	27.9	23.7		
	4.0	850	sanidine	283	62.2	63.1		
	3	842	leucite-muscovite	133	49.7	51.7		
	4	850	leucite-muscov.-sanidi.	237	137	162		
	5	795	leucite-muscov.-sanidi.	363	319	275		
Adcock et MacKenzie 1981	1	500	leucite-sanidine	19	21	25	7.9	
	2	500	leucite-sanidine	8.8	4.2	3.8	2.3	
	1	600	leucite-sanidine	22	19	17	8.7	
	2	600	leucite-?	6.8	0.88	1.0	0.75	
	2	500	nepheline	8.9	2.72		1.97	
	2	600	nepheline	12.3	1.2		0.64	
Davis, 1972	2	500	albite-paragonite	30	7.85		10	
	3	500	albite-paragonite	49	15.7		15	
	4	500	albite-paragonite	69	17.7		22	
	5	500	albite-paragonite	94	21.6		29	
	7	500	albite-paragonite	144	33.3		48	
	2	600	albite	39	11.8		13	
	3	600	albite-paragonite	71	21.6		23	10.20
	4	600	albite-paragonite	107	29.4		37	10.37
	5	600	albite-paragonite	156	41.2		51	10.55
	7	600	albite-paragonite	257	70.6		85	10.94
	2	700	albite	51	13.7		20	
	3	700	albite	96	25.5		33	
	4	700	albite	152	45.1		47	
	5	700	albite	242	68.6		70	

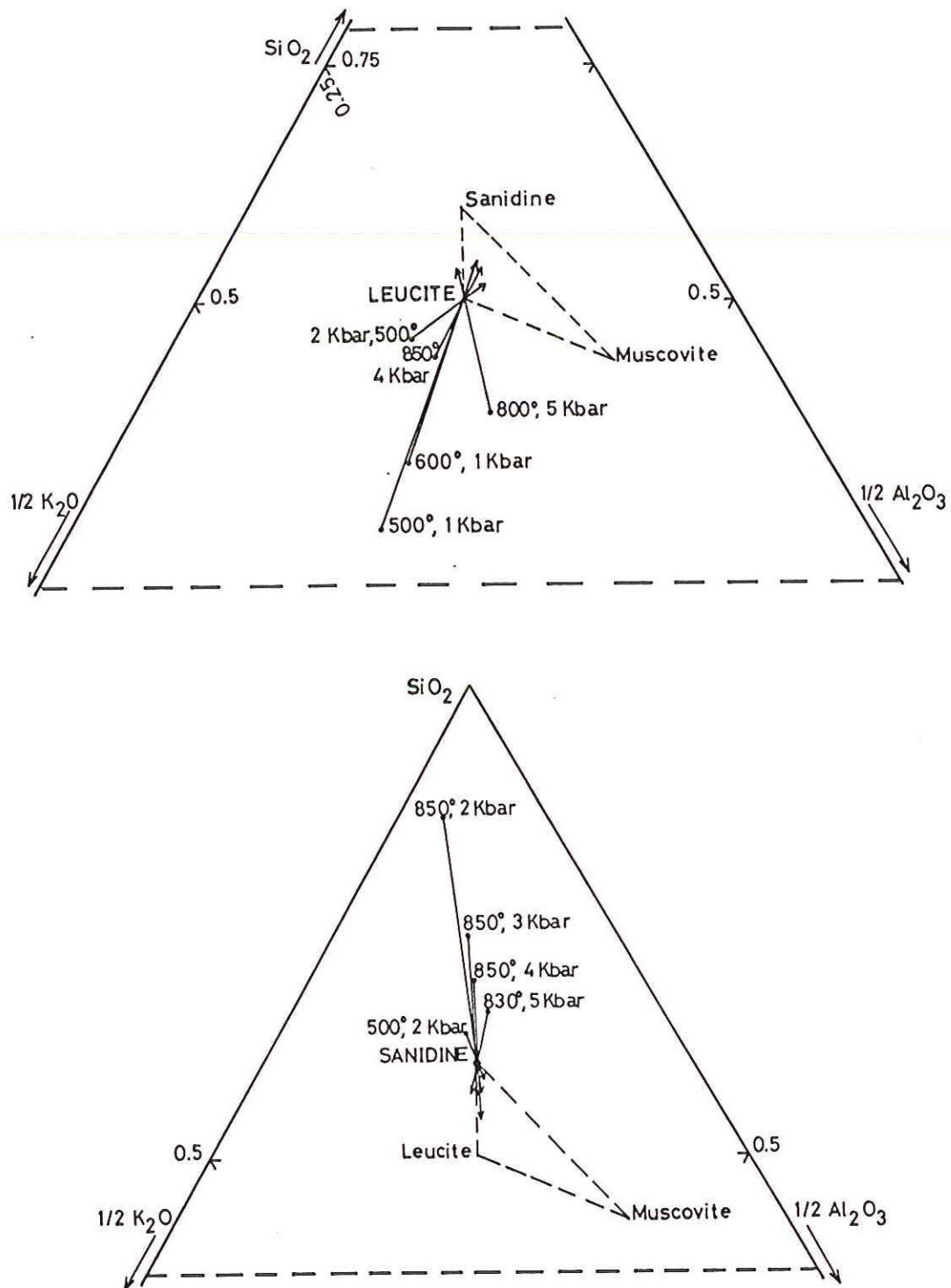


Figure 2-12 - Composition du soluté dans les essais de solubilité de la leucite (A) et de la sanidine (B), d'après les mesures de Adcock et al. (1981), Spengler (1965), et Morey et al. (1951). Les flèches indiquent le sens de déplacement de la composition des solides au cours des essais de solubilité.

diminution de masse des solides ont été corrigées en supposant que la diminution de masse des solides est égale à la masse totale réelle de soluté: les mesures ainsi corrigées ont été inscrites dans le tableau 2-18 en-dessous des mesures brutes correspondantes.

III C 1. Mise en évidence d'autres espèces.

La comparaison dégage trois domaines caractérisés par a_{KOH} :

a. les équilibres très alcalins comportant la leucite

Ce sont ceux pour lesquels la concordance est bonne: leucite-sanidine-muscovite (2-15) pour la mesure de Adcock et al., l'équilibre 2-16, leucite-corindon-sanidine, et surtout 2-17, leucite-corindon-muscovite: la coïncidence est étonnante, et semble indiquer que le calcul de a_{KOH} est correct.

La plus grande source d'erreur dans le calcul de a_{KOH} pour ces équilibres est la détermination indirecte de l'énergie libre de formation de la leucite: la valeur utilisée est satisfaisante. Il ne semble effectivement pas y avoir une quantité appréciable de silice autre que $\text{Si}(\text{OH})_4$, ce qui est conforme au calcul. S'il existe un autre composé alumineux dans la solution, il est probablement mineur devant le complexe alumino-alcalin du moins dans les conditions très alcalines des équilibres 2-16 et 2-17.

b. Les équilibres comportant le quartz (2-10, 2-11 et 2-13).

a_{KOH} est toujours très petit de sorte que les complexes sont pratiquement absents. C'est ce qu'indiquent les mesures de m_{Al} . Cette observation doit être rapprochée de celle de Fyfe et McKay (1962) sur le fait que la solubilité de

l'albite dans l'eau à 330°C est de 0.027 pour cent et tombe à 0.005 pour cent lorsque la solution est saturée vis-à-vis du quartz.

Par ailleurs, la concentration en K est très supérieure à la valeur calculée, trop pour que cet excès soit du à une sous-évaluation de la concentration en complexe KSi. Ce potassium en excès par rapport au calcul peut-il être engagé dans le complexe K-Al?

- la concentration en Al devrait alors être supérieure à ce qu'indique le calcul. Comme ce n'est pas le cas, il faudrait admettre que $mAl(OH)_3$ est plus petit que le calcul ne le prévoit.

- dans cette hypothèse, $mKAl$ réel serait plus grand que $mKAl$ calculé, donc $mKOH$ aurait été sous-évalué; l'ordre de grandeur de la sous-évaluation devrait être le même pour tous les équilibres contenant le quartz: c'est faux, par exemple pour les équilibres 2-10 et 2-13. De plus, étant donné qu'il s'agit d'un facteur 50 sur $mKAl$ pour 2-10, cette erreur est trop grande pour être imputée aux données thermochimiques sur les solides et résulterait plutôt d'une détermination défectueuse de $aKOH$ à partir de $mKCl/mHCl$. Dans ce cas, les autres équilibres seraient entachés de la même erreur: en particulier $mKAl$ devrait être multiplié par 50 pour les équilibres 2-15, 2-16 et 2-17, ce qui est incompatible avec les mesures de mAl .

L'excès de potassium est donc du à une autre espèce potassique, qui ne contient probablement pas de Al.

c. Les équilibres à alcalinité intermédiaire, ne comportant ni quartz ni leucite: 2-12 (sanidine-muscovite-andalousite), 2-14 (sanidine-corindon-andalousite) et 2-18 (muscovite-corindon-andalousite).

* m_{Si} mesuré est très supérieur à m_{Si} calculé. Comme on a trouvé par le calcul une quantité négligeable de complexe KSi , il faut que $m_{Si(OH)_4}$ ait été surestimé, erreur qui ne peut être due qu'aux données thermochimiques sur les phases solides. Or pour 2-14 et 2-18 a_{SiO_2} est fixé par l'assemblage corindon+andalousite: le ΔG° de formation de l'un de ces deux minéraux est défectueux; il est probable que c'est celui de l'andalousite car ce minéral figure aussi dans l'équilibre 2-12. On a donc effectué une correction en se basant sur l'équilibre 2-14: soit $m_{Si(OH)_4} = 51$ au lieu de 102: il s'ensuit que $\log a_{SiO_2}$ a été surestimé de $\log 2 = 0.301$, et attribuant cette erreur à l'inadéquation des données de l'andalousite on utilisera pour ΔG° de formation de l'andalousite celle des tables de Helgeson et al. diminuée de la quantité: $0.301 RT$. Il s'ensuit, pour tous les équilibres comportant l'andalousite, une modification de a_{SiO_2} , a_{KOH} et $a_{Al_2O_3}$. Les valeurs ainsi corrigées ont été indiquées entre parenthèses sous les valeurs initiales dans le tableau 2-18.

* Dans ces équilibres m_K mesuré est encore supérieur à m_K calculé, quoique la différence soit beaucoup plus petite que dans les équilibres comportant le quartz; pour les équilibres comportant la sanidine (2-12 et 2-14) il y a aussi un excès de Al, qui n'existe pas pour 2-18 où il n'y a pas de sanidine. Une bonne partie de ces incohérences est probablement due aux incertitudes variées: équilibre non établi, erreur sur la température, problèmes de récupération; mais l'excès de Al et de K dans les deux équilibres comportant la sanidine incite à penser que c'est la présence de ce minéral qui en est la cause. Cet excès peut être attribué (i) à un calcul défectueux ou (ii) à la présence d'une espèce inconnue.

(i) Les sources d'erreur du calcul particulières aux équilibres comportant le feldspath peuvent être:

- l'état structural du feldspath, qui dans le calcul est une sanidine de haute température et dans les essais un adulaire. Faute de données thermochimiques pour l'adulaire, on peut majorer les effets d'état structural du feldspath sur a_{KOH} , $a_{\text{Si(OH)}_4}$ et $a_{\text{Al(OH)}_3}$ en calculant les variations de ces paramètres induites par l'utilisation du microcline au lieu de sanidine. Le tableau 2-20 montre que ces variations sont faibles et de plus que c'est le feldspath le plus désordonné qui devrait induire la solution la moins siliceuse et la plus alumineuse (pour 2-12): même si en surface des cristaux la structure du feldspath restait celle d'un adulaire, l'influence de l'état structural du feldspath de 500 à 700°C sur a_{KOH} ne pourrait pas expliquer la différence observée entre calcul et mesures.

- la composition du feldspath: 10 pour cent d'albite en solution dans le feldspath peuvent modifier de manière non négligeable les paramètres calculés. On a déterminé les activités respectives de l'orthose et de l'albite dans le feldspath (tableau 2-22), à l'aide du modèle de solution solide des feldspaths alcalins déjà utilisé dans la première partie de ce travail. Les valeurs de a_{KOH} et m_{KAl} pour l'équilibre 2-14 calculées en prenant 0.9 pour l'activité de l'orthose seront inférieures à celles trouvées pour un feldspath purement potassique: l'excès de K sera donc encore plus grand; en revanche, du fait que pour seulement 10 pour cent d'albite dans le feldspath, l'activité de l'albite est de 0.36, on peut penser que la quantité de complexe NaAl est importante; malheureusement, on ne sait calculer a_{NaOH} en présence d'aucune association minérale.

En résumé, l'excès ou une partie de l'excès de m_{Al} mesuré par rapport à m_{Al} calculé pourrait éventuellement être attribué à la présence d'albite en solution dans le feldspath; mais il existe un excès de potassium par rapport au calcul.

Tableau 2-20 - Variation des paramètres caractéristiques de la solution hydrothermale lorsque la sanidine est remplacée par un microcline dans les équilibres 2-12 (650°C), 2-14 (700°C) et 2-16 (700°C).

Equilibre	$\Delta \log a_{\text{KOH}}$	$\Delta \log a_{\text{SiO}_2}$	$\Delta \frac{1}{2} \log a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\Delta \log a_{\text{KAl}}$
2-12	-0.17	0.113	-0.056	-0.23
2-14	0.15	0	0	0.15
2-16	-0.29	0.15	0	-0.29

Tableau 2-21 - Comparaison entre les concentrations en K mesurées et celles calculées par $mK = mKAl + mKOH$, en supposant que $mAl \text{ mesuré} = mKAl + mAl(OH)_3$.

Equilibre	T (°C)	mAl mesuré mmole/Kg	mKAl = mAl - mAl(OH) ₃ mmole/Kg	mKOH	mK mesuré
Muscovite-sanidine-andalousite (2-12)	650	5.3	3.4	0.32	3.52
Corindon-sanidine-andalousite (2-14)	700	2.7 4.4	0.7 2.4	0.045 0.15	2.64 3.51
Leucite-sanidine-muscovite (2-15)	500	7.8 4.2	7.1 3.5	0.91 0.45	8.3 3.8
Leucite-corindon-sanidine (2-16)	700	10.3	8.3	0.53	10.1

Tableau 2-22 - Comparaison des concentrations en K et Na de la solution des équilibres comportant le feldspath Or₈₉Ab₁₀ (2-10, 2-12, 2-13, 2-14 et 2-16) avec le rapport NaCl/KCl dans une solution chlorurée qui serait à l'équilibre avec le même feldspath; activités de l'albite et de l'orthose dans ce feldspath.

Equilibre	T (°C)	a _{albite}	a _{orthose}	mNa	mK	$\frac{mNa}{mK}$	essai n°	$\frac{mNaCl}{mKCl}$
Quartz-sanidine-muscovite (2-10)	600	0.42	0.90	0.32 0.43	0.78 1.25	0.41 0.35	103 176	1.46
Quartz-sanidine-andalousite (2-12)	700	0.36	0.90	0.34	0.68	0.50	179	0.99
Sanidine-muscovite-andalousite (2-13)	650	0.39	0.90	0.80	3.52	0.23	180	1.19
Sanidine-corindon-andalousite (2-14)	700	0.36	0.90	0.37 0.91	2.64 3.51	0.14 0.26	178 178bis	0.99
Sanidine-corindon-leucite (2-16)	700	0.36	0.90	1.32	10.1	0.13	177bis	0.99

(ii) Dans l'hypothèse où seul le potassium serait en excès, il serait du à une espèce potassique non identifiée qui pourrait être la même que dans les équilibres comportant le quartz (paragraphe 2) et que dans l'équilibre 2-18.

Dans le cas où potassium et aluminium seraient tous deux en excès en présence de feldspath, cet excès serait du à la présence d'une espèce alumino-alkaline non identifiée, à moins qu'une mauvaise estimation de a_{KOH} n'ait conduit à sous-estimer m_{KAl} .

S'il existe en présence de sanidine une autre espèce alumino-alkaline que le complexe KAl , K et Al devraient se trouver dans des proportions différentes de celles induites par ce complexe, soit que la stoechiométrie de cette autre espèce soit différente, soit que du moins la constante d'équilibre correspondant à cette espèce soit différente de celle du complexe KAl . Pour tester cette hypothèse, on a calculé m_{KOH} et m_{KAl} correspondant à la mesure de m_{Al} et au calcul de $m_{\text{Al}(\text{OH})_3}$, comme si: $m_{\text{KAl}} = m_{\text{Al}} - m_{\text{Al}(\text{OH})_3}$, à l'aide de la relation 2-22:

$$\log m_{\text{KAl}} = \log K(T) + \log m_{\text{KOH}} + \log m_{\text{Al}(\text{OH})_3}$$

Les résultats sont présentés dans le tableau 2-21; les concentrations réelles en K sont assez proches de celles ainsi calculées.

On peut faire le même calcul avec les données de solubilité de l'albite (tableau 2-19). Cette méthode a été utilisée avec succès par Davis (1972) et par Anderson et Burnham (1983) pour montrer que les concentrations en Na et Al de ses solutions étaient toujours, à toutes températures et pressions, dans des proportions correspondant au complexe NaAl . Par exemple, à 600°C et 3 Kbars, $m_{\text{Al}} = 21.6$ mmole/Kg; si $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$, $m_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 2$ mmole/Kg, et selon le tableau 2-5, $m_{\text{NaAl}} = 19.6$; il s'ensuit: $m_{\text{NaOH}} = 3.2$ et $m_{\text{Na}} = 22.8$, valeur à comparer avec la valeur mesurée: 23.

Tant dans le système sodique que dans le système potassique, aluminium et alcalins en présence de feldspath sont dans le rapport correspondant au complexe alumino-alcalin. A-t-on sous-estimé a_{KOH} ? Les arguments développés à ce sujet au paragraphe b tendent à rejeter cette idée. De plus, dans le système sodique, il est vraisemblable que a_{NaOH} est plus grand dans les essais de solubilité de la néphéline que dans ceux de l'albite: or la concentration en Al des solutions en équilibre avec la néphéline est plus petite que celle des solutions en équilibre avec albite+paragonite (tableau 2-19). Ces observations suggèrent plutôt qu'en présence de feldspath, au moins albite et probablement aussi sanidine, il existe une espèce alumino-alcaline autre que le complexe que nous avons étudié. Ce sont les mesures de solubilité de feldspath à des pressions plus élevées qui ont permis à Anderson et Burnham (1983) de proposer l'existence d'une espèce silico-alumino-alcaline; mais les mesures à 2 Kbars n'apportent aucune information sur ce point, la silice étant toujours presque exclusivement sous la forme $\text{Si}(\text{OH})_4$, dont la concentration ne peut être calculée qu'avec une précision médiocre.

En résumé, aux fortes alcalinités les complexes connus rendent compte des solubilités; mais dans les autres conditions on met en évidence:

* une espèce potassique qui n'est ni KOH ni le complexe KAl, responsable de la majeure partie du potassium en solution dans les conditions à très faible alcalinité (quartz présent) et d'une partie non négligeable du potassium en solution dans les équilibres à moyenne alcalinité (andalousite-muscovite-corindon certainement, et probablement sanidine-muscovite-corindon et sanidine-andalousite-corindon). Cette espèce ne paraît pas contenir d'aluminium.

* une espèce alumino-alkaline (contenant peut-être du silicium), en présence d'albite et peut-être de sanidine (si la solution est sous-saturée vis-à-vis du quartz).

III C 2 Variations du rapport Na/K de la solution avec l'alcalinité.

D'après ce qui précède, si la solubilité du corindon a été correctement déterminée, l'espèce potassique dominante des essais à faible alcalinité (non identifiée) n'est pas la même que celle des essais à moyenne et haute alcalinité (qui est le complexe KAl).

Effectivement, le rapport Na/K de la solution équilibrée avec le feldspath Or89 Ab10 n'est pas constant (tableau 2-22): il est beaucoup plus élevé pour les équilibres comportant du quartz (de l'ordre de 0.5) que pour les autres équilibres plus alcalins (0.12 à 0.25) (cette variation n'est pas due semble-t-il à une différence de concentration totale en alcalins, car par exemple la concentration en Na des solutions des équilibres 2-10 et 2-14 sont voisines alors que le rapport Na/K est très différent). Les alcalins des équilibres comportant le quartz n'appartiennent donc ni au complexe $(K,Na)Al$, ni à une hypothétique autre espèce alumino-alkaline existant en présence de feldspath.

On a comparé ce rapport Na/K avec celui d'une solution chlorurée, et celui qu'on aurait en présence d'ions Na^+ et K^+ : on a indiqué dans le tableau 2-22 le rapport Na/K d'une solution chlorurée qui serait en équilibre avec un feldspath à structure de haute température ayant la même composition que l'adulaire de nos essais, ainsi que les activités respectives de l'albite et du feldspath potassique dans ce même feldspath. Le rapport $NaCl/KCl$ est donné par la relation suivante:

$$- RT \log \frac{a_{\text{NaCl}}}{a_{\text{KCl}}} \frac{a_{\text{orthose}}}{a_{\text{albite}}} = \Delta G^{\circ}_{\text{orthose}} - \Delta G^{\circ}_{\text{albite}} - \Delta G^{\circ}_{\text{KCl-NaCl}}$$

(cf Première partie, chapitre II). Pour tous les essais le rapport Na/K est très inférieur à celui qu'on observerait si les alcalins étaient sous forme de chlorures; d'après l'évaluation de la fraction ionisée de KCl et NaCl en solution aqueuse que nous avons proposée dans la première partie de ce travail, si les alcalins étaient essentiellement sous forme d'ions Na⁺ et K⁺ le rapport Na/K dans les fluides serait encore plus grand que pour les chlorures. Les alcalins sont donc bien pour l'essentiel sous une forme autre que K⁺ (ou Na⁺).

III C 3 Solubilité du corindon dans l'eau.

C'est sur son évaluation que repose celle de mAl(OH)₃. Rien n'indique que pour les équilibres où le quartz est présent (2-10, 2-11 et 2-13) une partie de Al en solution soit engagé dans une espèce autre que Al(OH)₃. Nous conservons donc l'hypothèse que mAl est égal à mAl(OH)₃ dans ces équilibres, et nous calculons la solubilité du corindon dans l'eau à partir des mesures de mAl et du calcul de aAl₂O₃ selon la relation (2-21). Les résultats de ce calcul sont:

500°C	équilibre 2-11	s = 2.18 millimole/Kg H ₂ O	
600°C	" 2-10	s = 1.43	"
"	" "	s = 2.15	"
"	" "	s = 2.45	"
"	" 2-11	s = 1.17	"
"	" "	s = 1.46	"
700°C	" 2-13	s = 1.04	"
"	" "	s = 1.34	"
"	" "	s = 1.67	"
"	" "	s = 1.12	"

III C 4 Influence de la présence d'espèces chlorurées.

Il est clair que les concentrations en Al et Si ne dépendent pas de la présence et de la concentration des chlorures, et ceci parce que l'alcalinité est tamponnée par les phases solides. Anderson et Burnham (1983) ont souligné que la présence de Cl réduit considérablement le pouvoir complexant de K et Na à cause du fait que l'équilibre entre $(K,Na)Cl-H_2O$ d'une part et $(K,Na)OH-HCl$ d'autre part s'établit presque complètement en faveur de $(K,Na)Cl-H_2O$. Il est vrai qu'à concentration égale en alcalins, une solution de carbonates ou d'hydroxyde est considérablement plus alcaline (au sens activité de NaOH ou KOH) qu'une solution de chlorures. Mais le paramètre qui représente l'alcalinité de la solution, donc sa capacité à se complexer avec Al, est le rapport $(Na,K)Cl/HCl$: celui-ci peut être très élevé, et dans ce cas la solution est susceptible de contenir des quantités relativement élevées de complexes alumino-alcalins.

Pourquoi la solubilité du corindon n'augmente-t-elle pas lorsque la concentration en NaCl de la solution augmente, ainsi que le montrent plusieurs jeux de données expérimentales? Parce que le rapport $NaCl/HCl$ n'augmente pas considérablement, en l'absence d'un tampon qui le fixerait à une valeur très élevée. Les résultats présentés dans cette étude ont montré que certaines associations minérales étaient susceptibles de constituer un tel tampon et par conséquent d'être équilibrées avec des solutions très pauvres en HCl, très riches en $(Na,K)Cl$ et relativement riches en complexe alumino-alcalin. De tels tampons supposent une activité de SiO_2 très faible dans les conditions physiques que nous avons choisies, d'où la très faible quantité de silicium présent en solution.

Conclusion

En résumé, d'après Anderson et Burnham (1983), les mesures de solubilité des feldspaths dans l'eau à pressions et températures variées dans le domaine supercritique suggéraient que dans la solution aqueuse du système (K,Na)-Al-Si-H₂O, en présence de feldspaths, existent des complexes à stoechiométrie analogue à celle d'un feldspath; ces complexes s'ajoutent aux espèces déjà connues: composés Si(OH)₄, Al(OH)₃, sels alcalins, et complexes silico-alcalin et alumino-alcalin.

Nous avons présenté une évaluation de la concentration de toutes ces espèces en solution en fonction des paramètres du système: pression (2 Kbar), température (500 à 700°C), et activités des constituants correspondant aux associations minérales du système considéré. Les résultats ont été confrontés avec des mesures de composition des solutions de la solution aqueuse chlorurée ou non, équilibrées expérimentalement avec ces diverses associations minérales. Cette comparaison a montré que dans les conditions physiques de l'étude et dans les limites de précision du calcul, les compositions des solutions correspondent au calcul en ce qui concerne les concentrations en Al et Si. A 2 Kbar, dans le système potassique, la présence d'un complexe à stoechiométrie de feldspath n'a donc pas pu être mise en évidence.

Le comportement de ces solutions peut ainsi être décrit par les espèces mentionnées ci-dessus; le paramètre essentiel qui contrôle les concentrations de ces espèces est l'alcalinité. Etant donné que les solutions naturelles sont dans la très grande majorité des cas essentiellement chlorurées, nous avons exprimé l'alcalinité par le paramètre $aKCl/aHCl$:

- les complexes alumino-alcalins de stoechiométrie

probable $(K,Na)Al...$, deviennent quantitativement importants pour des alcalinités élevées: la concentration en complexe KAl atteint l'ordre de 100 millimoles/kg H_2O pour $\log a_{KCl}/a_{HCl}$ de l'ordre de 4 à 600°C, 2 Kbar. Cette alcalinité correspond à l'équilibre muscovite-leucite-corindon.

- le composé $Al(OH)_3$ est toujours insignifiant puisqu'il ne dépasse pas la solubilité du corindon qui dans ces conditions a été estimée à environ 2 millimole/Kg au maximum.

- les complexes silico-alcalins, dont la stoechiométrie reste à préciser (ils comportent plusieurs Si par K) ont une importance négligeable dans les conditions d'alcalinité envisageables dans la nature, et même en présence de l'association leucite-muscovite-corindon ce complexe est négligeable devant le composé SiO_2-H_2O .

- des conditions très alcalines imposent dans le système considéré que l'activité de SiO_2 soit très basse. Inversement la présence de quartz n'est compatible qu'avec une solution à tendance acide. La concentration de la solution en composé SiO_2-H_2O décroît donc fortement lorsque l'alcalinité de la solution augmente. Par exemple, l'équilibre muscovite-leucite-corindon à 600°C s'établit avec une concentration en $Si(OH)_4$ qui est 1/10 de la saturation vis-à-vis du quartz.

Les solutions alcalines sont donc susceptibles de transporter de l'aluminium mais elles sont nécessairement très peu siliceuses: dans l'exemple que nous avons choisi (équilibre leucite-corindon-muscovite à 600°C) la solution possède des concentrations égales en Si et Al.

Ces résultats permettent de comprendre que dans le

contexte naturel de granites feldspathisés, les solutions qui apportent alcalins et aluminium sont aussi capables de détruire le quartz, tandis que les solutions qui déposent du quartz (formation de greisens par exemple) sont réputées ne pas pouvoir mobiliser l'aluminium.

Par quel processus naissent des solutions en si profond déséquilibre chimique avec le système granitique auquel elles appartiennent? Le modèle d'évolution des fluides dans les granitoides minéralisés proposé par Eugster (1984) est une démixtion du fluide en présence de magma en deux phases: (1) une phase acide, caractérisée par une activité de a_{HCl} élevée, qui peut solubiliser un grand nombre de métaux sous forme de chlorures; ce fluide d'après ce qui précède est incapable de transporter l'aluminium. (2) l'autre phase fluide, riche en NaCl et caractérisée par un rapport NaCl/HCl élevé, stérile du point de vue métallogénique, possède en revanche les caractéristiques alcalines décrites ci-dessus et constitue donc un type de solution capable de feldspathiser son encaissant granitique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ADCOCK S.W. et MACKENZIE W.S. (1981) The solubility of minerals in supercritical water. In: progress in experimental petrology, 5th progress report of research supported by NERC, series D, 18, 9-10.

ANDERSON G.M. et BURNHAM C.W. (1965) The solubility of quartz in supercritical water. Am.Jour.Sci., 263, 494-511.

ANDERSON G.M et BURNHAM C.W. (1967) Reactions of quartz and corundum with aqueous chloride and hydroxyde solutions at high temperatures and pressures. Am.Jour.Sci., 265, 12-27.

ANDERSON G.M. et BURNHAM C.W. (1983) Feldspar solubility and the transport of aluminium. Am. J. Sci., 283-A, 283-297.

BARNES H.L (1979) Solubility of ore minerals. In: Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 2nd Edition. Barnes H.L. ed., John Wiley and sons, 798 p.

BARNES H.L. and ERNST W.G. (1963) Ideality and ionization in hydrothermal fluids: the system $MgO-H_2O-NaOH$. Am.J.Sci. 261, 129-150.

BARNES R.L., LAUDISE R.A. et SHIELDS R.M. (1963) The solubility of corundum in basic hydrothermal solvents. J. Phys. Chem., 67, 835-839.

BRANDT S. (1976) Statistical and computational methods in

data analysis. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 415p.

BURNHAM C.W. (1979) Magmas and hydrothermal fluids. In: Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 2nd Edition. Barnes H.L. ed., John Wiley and sons, 798 p.

BURNHAM C.W., HOLLOWAY J.R., et DAVIS N.F. (1969) Thermodynamic properties of water to 1000°C and 10000 bars. Geol. Soc. Am. Spec. Pap. 132.

BURNHAM C.W., RYZHENKO B.N. et SCHITEL D. (1973) Water solubility of corundum at 500-800°C and 6 Kbar. Geochem. Intern. 73, 1374.

CALAS R., PASCAL P., et WYART J. (1965) Nouveau traité de chimie minérale. Tome VIII: Silicium. Masson, Paris, 693p.

CHRETIEN A., LANG J., PASCAL P. et ROLLET A.P. (1963) Nouveau traité de chimie minérale. Tome II: Potassium. Masson, Paris, 762p.

CHRETIEN A., KOHLMULLER R., PASCAL P., et ROLLET A.P. (1966) Nouveau traité de chimie minérale. Tome II: Lithium, Sodium. Masson, Paris, 1048p.

CLARK Jr S.P. (1966) Solubility. In: Handbook of physical constants, Geol. Soc. Amer. Mem. 97, 415-436.

CRERAR D.A. et ANDERSON G.M. (1971) - Solubility and solvation reactions of quartz in dilute hydrothermal solutions. Chem. Geol., 8, 107-122.

CURRIE K.L. (1966) On the solubility of albite in supercritical water in the range 400° to 600° and 750 to 3500 bars. Am. J. Sci., 266, 321-341.

CHATTERJEE N.D. et JOHANNES W. (1974) - Thermal stability and standard thermodynamic properties of synthetic 2M1-muscovite, $\text{KA}_{12}\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Contrib. Miner. Petrol. 48, 89-114.

CHATTERJEE N.D. and FROESE E. (1975) A thermodynamic study of the pseudobinary join muscovite-paragonite in the system KAlSi_3O_8 - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O . Am. Mineral. 60, 985-993.

DAVIS N.F. (1972) Experimental studies in the system sodium-alumina trisilicate-water: part I: the apparent solubility of albite in supercritical water. Ph.D. thesis, Pennsylvania State University, 322 p.

DELBOVE F. (1971) Equilibre d'échange d'ions entre feldspaths alcalins et halogénures sodi-potassiques fondus. Application au calcul des propriétés thermodynamiques de la série des feldspaths alcalins. Bull. Soc. fr. Minér. Cristallog. 94, 456-466.

DENBIGH K. (1955) The principles of chemical equilibrium. Cambridge University Press, London, 494p.

EASTOE C.J. (1978) A fluid inclusion study of the Panguna porphyry copper deposit, Bougainville, Papua New Guinea. Econ. Geol. 73, 721-748.

EUGSTER H.P. (1981) Metamorphic solutions and reactions. In: Chemistry and geochemistry of solutions at high temperature and pressure. F.E. Wickman, D.T. Rickard, eds., Pergamon, 553p.

EUGSTER H.P. (1982) Rock-fluid equilibrium systems. In: High-pressure researches in Geoscience, éditeur W. Schreyer. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.

EUGSTER H.P. (1984) Granites and hydrothermal ore deposits.
Min. Mag., à paraître.

EUGSTER H.P., ALBEE A.L., THOMPSON J.B., WALDBAUM D.R. (1972)
The two-phase region and excess mixing properties of
paragonite-muscovite crystalline solutions. J. Petrol.
13, 147-179.

EUGSTER H.P. et GUNTER W.D. (1981) The compositions of
supercritical metamorphic solutions. Bull. Minéral.
104, 817-826.

FOURNIER R.D. (1983) A method of calculating quartz
solubilities in aqueous sodium chloride solutions.
Geoch. cosmoch. Acta, 47, 579-586.

FOURNIER R.D. et POTTER R.W.II (1982) - An equation
correlating the solubility of quartz in water from 25°
to 900°C at pressures up to 10000 bars. Geoch. Cosmoch.
Acta, 46, 1969-1974.

FOURNIER R.D. et MARSHALL W.L. (1983) - Calculation of
amorphous silica solubilities and cation hydration
numbers in aqueous salt solutions using the concept of
effective density of water. Geoch. Cosmoch. Acta, 47,
587-596.

FRANCK E.U. (1956) Hochverdichteter Wasserdampf III.
Ionendissoziation von KCl in H₂O bis 750°C: Zeitschr.
Phys. Chemie, 8, 192-206.

FRANCK E.U. (1961) Überkritisches Wasser als elektrolytisches
Lösungsmittel. Angew. Chemie, 228, 364-372.

FRANTZ J.D. et POPP R.K. (1979) - Mineral-solution equilibria
- I: An experimental study of complexing and

thermodynamic properties of aqueous MgCl_2 in the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-HCl}$. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 43, 1223-1239.

FRANTZ J.D. et EUGSTER H.P (1973) - Acid-base buffers: use of Ag+AgCl in the experimental control of solution equilibria at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, 273, 268-286.

FYFE W.S. et MCKAY D.S. (1962) Hydroxyl ion catalysis of the crystallization of amorphous silica at 330°C and some observations on the hydrolysis of albite solutions, *Am. Mineral.*, 47, 83-89.

GUGGENHEIM E.A. (1965) *Thermodynamique*. Dunod, Paris.

GUNTER W.D. and EUGSTER H.P. (1980) Mica-feldspar equilibria in supercritical alkali chloride solutions. *Contrib. Mineral. Petrol.* 75, 235-250.

GUY B. (1980) Etude géologique et pétrologique du gisement de Costabonne. In: *Minéralisations liées aux granitoides*, Mémoire BRGM n°99, 326p.

HELGESON H.C. (1969) Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.* 267, 729-804.

HELGESON H.C., DELANY J.M., NESBITT H.W. et BIRD D.K. (1978) Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *Am. J. Sci.* 278A, 1-229.

HELGESON H.C. and KIRKHAM D.H. (1974) Theoretical prediction of the thermodynamic behaviour of aqueous electrolytes at high temperatures and pressures: I. Summary of the thermodynamic/electrostatic properties of the solvent. *Am. J. Sci.* 274, 1089-1198.

HELGESON H.C. and KIRKHAM D.H. (1976) Theoretical prediction of the thermodynamic behaviour of aqueous electrolytes at high temperatures and pressures: III. Equation of state for aqueous species at infinite dilution. Am.J.Sci. 276, 97-240.

HELGESON H.C., KIRKHAM D.H. and FLOWERS G.C. (1981) Theoretical electrolytes at high temperatures and pressures: IV. Calculation of activity coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5Kbar. Am.J.Sci. 281, 1249-1517.

HELGESON H.C. (1981) Prediction of the thermodynamic properties of electrolytes at high temperatures and pressures. In: Chemistry and geochemistry of solutions at high temperatures and pressures, Rickard D.T. and Wickman F.E. eds, Pergamon, 553 p.

HEMLEY J.J. et JONES W.R. (1964) Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism. Econ. Geol. 59, 538-569.

HEMLEY J.J., MONTROYA J.W., MARINENKO J.W., et LUCE R.W. (1980) Equilibria in the system Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O and some general implications for alteration/mineralization processes. Econ. Geol., 75, 210-228.

HERSH L.S. et KLEPPA O.J (1965) Enthalpies of mixing in some binary liquid halide mixtures. J. Chem. Phys. 42, 1309-1322.

HOLLAND T.J.B. (1979) Experimental determination of the reaction $paragonite = jadeite + kyanite + H_2O$ and internally consistent thermodynamic data for part of the system Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O , with application to eclogites and blueschists. Contrib. Mineral. Petrol. 68, 293-

301.

IIYAMA J.T. (1964) Etude des réaction d'échange d'ions Na-K dans la série muscovite-paragonite. Bull. Soc. fr. Minér. Cristallog. 87, 535-541.

IIYAMA J.T. (1965) Influence des anions sur les équilibres d'échange d'ions Na-K dans les feldspaths alcalins à 600°C sous une pression de 1000 bars. Bull. Soc. fr. Minér. Cristallog. 88, 618-622.

IIYAMA J.T. (1970) Influence de la pression sur la composition de la solution hydrothermale sodi-potassique de divers sels en équilibre avec les feldspaths perthitiques à 600°C. Observation expérimentale. C.R. Acad. Sc. Paris, 271, 1925-1927.

KENNEDY G.C. (1950) - A portion of the system silica-water. Econ. Geol. 45, 629-653.

KORZHINSKII D.S. (1970) Theory of metasomatic zoning. Trad.: J. Agrell, Oxford University Press, London.

LAGACHE M. et WEISBROD A. (1977) - The system: two alkali feldspars-KCl-NaCl-H₂O at moderate to high temperatures and low pressures. Contrib. Mineral. Petrol. 62, 77-101.

LAUDISE R.A. et BALLMAN A.A. (1958) - Hydrothermal synthesis of sapphire. J. Am. Chem. Soc. 80, 2655-2657.

LAUDISE R.A. et BALLMAN A.A. (1961) - The solubility of quartz under hydrothermal conditions. J. Phys. Chem. 61, 1539-1541.

LE BEL L. (1980) Caractéristiques de la phase fluide associée à la minéralisation de Cerro Verde-Santa Rosa.

LEWIS G.N. et RANDALL M. (1961) Thermodynamics. McGraw-Hill, 723p.

LUTH W.C. (1972) Analysis of experimental data on alkali feldspars: unit cell parameters and solvi. In: The feldspars, McKenzie and Zussman eds, Manchester University Press, 249-296.

MONTOYA J.W. et HEMLEY J.J. (1975) Activity relations and stabilities in alkali feldspar and mica alteration reactions. Econ. Geol. 70, 577-594.

MOREY G.W. et HESSELGESSER J.M. (1951) - The solubility of quartz and some other substances in superheated steam at high pressures. Am. Soc. Mech. Eng. Trans. 73, 865.

MOREY G.W. (1957) The solubility of solids in gases. Econ. Geol. 52, 225-253.

ORVILLE P.M. (1972) Plagioclase cation exchange equilibria with aqueous chloride solution: results at 700°C and 2000 bars in the presence of quartz. Am. Jour. Sci., 272, 234-272.

PASCAL M.L. (1979) Les albitites du massif de l'Agly. Thèse Docteur Ingénieur, E.N.S.M. Paris.

PASCAL M.L. and ROUX J. (1982) Propriétés thermodynamiques des solutions (Na,K)Cl-H₂O entre 400 et 800°C, 1-2 Kbar: une revue des équilibres d'échange avec les silicates sodi-potassiques. Geochim. Cosmochim. Acta 46, 331-337.

PICHAVANT M. (1983) Approche expérimentale des mécanismes de différenciation dans les systèmes magmatiques riches en silice. Influence des éléments volatils B, Cl, F. Thèse de Doctorat d'Etat, INPL, Nancy.

- POPP R.K et FRANTZ J.D (1980) Mineral-solution equilibria-
III. The system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$. Geochim.
Cosmochim. Acta, 44, 1029-1037.
- POTY B. STALDER H.A., WEISBROD A. (1974) Fluid inclusion
studies in quartz from fissures of western and central
Alps. Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt. 54, 717-752.
- PRIGOGINE I. and DEFAY R. (1954) Chemical thermodynamics,
Longmans, London, 543 p.
- QUIST A.M. and MARSHALL W. (1968a) Electrical conductances of
aqueous sodium chloride solutions from 0 to 800°C and
at pressures to 4000 bars. J. Phys. Chem. 72, 684-703.
- QUIST A.M. and MARSHALL W. (1968b) The independance of
isothermal equilibria in electrolyte solutions on
changes in dielectric constant. J. Phys. Chem. 72, 1536-
1544.
- RAMBOZ C. (1979) A fluid inclusion study of the copper
mineralisation in Southwest Tintic district. Bull.
Miner. 102, 622-632.
- RITZERT G. and FRANCK E.U. (1968) Elektrische Leitfähigkeit
wasseriger losungen bei hohen Temperaturen und Drucken.
I. KCl , BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und MgSO_4 bis 750°C und 6 Kbar.
Ber Bunsenges Phys. Chem. 72, 798-808.
- ROBIE R.A et WALDBAUM D.R. (1968) Thermodynamic properties of
mineral and related substances at 298.15°K (25°C) and
1 atmosphere (1.013 bars) pressure and at higher
temperatures. U.S. Geol. Survey Bull. 1259, 1-256.
- ROBIE R.A., HEMINGWAY B.S., FISHER J.R. (1978) Thermodynamic
properties of mineral and related substances at 298.15K

- and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures. U.S. Geol. Survey Bull. 1452, 1-456.
- ROEDDER R. (1971) Fluid inclusion studies of the porphyry-type ore deposits at Bingham (Utah), Butte (Montana) and Climax (Colorado). Econ. Geol. 66, 98-120.
- ROSE A.W. et BURT D.M. (1979) Hydrothermal alteration. In: Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 2nd Edition. Barnes H.L. ed., John Wiley and sons, 798 p.
- ROUX J. (1979) Etudes physicochimiques des feldspathoïdes et application aux problèmes pétrographiques. Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Paris-Sud, 53 p.
- SOLER P. (1980) Etude pétrologique du gisement de Salau et de son enveloppe immédiate. In: Minéralisations liées aux granitoïdes, Mémoire BRGM n°99, 326p.
- SCARFE C.M., LUTH W.C et TUTTLE O.F (1966) An experimental study bearing on the absence of leucite in plutonic rocks. Am. Mineral., 726-735.
- SCHULIEN S., FRIEDRICHSEN H., HELLNER E. (1970) Das Mischkristallverhalten des Olivins zwischen 450° und 650°C bei 1 kb Druck. Neues Jahrb. Mineral., Monatsh. 1970, 141-147.
- SCHULIEN S. (1979) Mg-Fe partitioning between biotite and a supercritical chloride solution. Contrib. Mineral. Petrol., 74, 85-93.
- SHADE J.W. (1974) Hydrolysis reactions in the SiO_2 -excess portion of the system $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ in chloride fluids at magmatic conditions. Econ. Geol., 69, 218-228.

SMITH P. et PARSONS I. (1974) The alkali feldspar solvus at 1 Kbar water-vapour pressure. Mineral. Mag. 39, 747-767.

SPENGLER C.J. (1965) The upper three-phase region in a portion of the system potassium-aluminum metasilicate-silicon dioxide-water at water pressures from 2 to 7 kilobars. Ph.D. thesis, Pennsylvania State University, 179p.

SUHR N.H. et INGAMIELLS C.O (1966) Solution technique for analysis of silicates. Analyt. Chem. 38, 730-733.

THOMPSON Jr (1967) Thermodynamic properties of simple solutions. In: Reaserches in geochemistry II, Abelson ed., John Wiley and sons, New York, 340-361.

THOMPSON J.B. et WALDBAUM D.R. (1968) Mixing properties of sanidine crystalline solid solutions: I calculations based on ion-exchange data. Am. Mineral. 53, 1965-1999.

THOMPSON J.B. et WALDBAUM D.R. (1969) Mixing properties of sanidine crystalline solutions: III. Calculations based on two-phase data. Am. Mineral. 54, 811-838.

WALTHER J.V. et HELGESON H.C. (1977) Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high temperatures and pressures. Am. J. Sci. 277, 1315-1351.

WEILL D.F. et BOTTINGA Y. (1970) - Thermodynamic analysis of quartz and cristobalite solubilities in water at saturation vapor pressure. Contrib. Miner. Petrol. 25, 125-132.

WEISBROD A. et POTY B. (1975) Thermodynamics and geochemistry of the hydrothermal evolution of the Mayres pegmatite, Southeastern Massif Central (France). Pétrologie 1, 1-

16, 89-102.

WYART J. et SABATIER G. (1954) La solubilité des différentes formes de silice dans la vapeur d'eau sous des pressions élevées. CR.Acad. Sc.,Paris, 238, 702-705.

WYART J. et SABATIER G. (1955) Solubilité du quartz dans des solutions de sels alcalins, sous pression au-dessus de la température critique. CR.Acad. Sc.,Paris, série D, 2157- 2159.